

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Anorganická chemie



Bc. Alan Liška

Elektrochemické studium nitrokalixarenů

Electrochemistry of Nitrocalixarenes

Diplomová práce

Školitelé: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.,

prof. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.

Praha, 2013

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 15.5.2013.

Podpis

Název: Elektrochemické studium nitrokalixarenů

Autor: Bc. Alan Liška

Místo: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta

Školitelé: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc., prof. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.

Abstrakt:

V předkládané diplomové práci je prozkoumán průběh postupné redukce řady *cone*-mono-, di-, tri- a tetranitrokalix[4]arenových derivátů v prostředí bezvodého DMF, vyhodnocena intramolekulární interakce redukovatelných (a redukovaných) center a její důsledky na geometrii výchozí molekuly včetně diskuse povahy radikálových meziproductů a jejich spinového stavu.

Bylo zjištěno, že elektrochemicky generované radikálové anionty nitroskupin (na rozdíl od jejich výchozího elektroneutrálního stavu) mohou sloužit jako ligandy. Proto byla dále prezentována studie komplexotvorných rovnováh redukovaných *cone*-tetranitrokalix[4]arenů s kationty alkalických kovů.

Na příkladu dvou isomerních dinitrokalix[4]arenů, které se liší konformací i elektrochemickou odezvou, byla demonstrována možnost usuzovat z elektrochemických dat na geometrii, resp. konformaci molekul a tím propojit elektrochemii a stereochemii v mezioborovou disciplínu „stereochemie“, která se dosud neetablovala.

V závěru práce byla elektrochemicky charakterizována nová série *1,3-alt*-tetranitrothiakalix[4]arenů a porovnána s „klasickými“ deriváty.

Klíčová slova: elektrochemie, kalixareny, stereochemie

Title: Electrochemistry of Nitrocalixarenes

Author: Bc. Alan Liška

Site: Charles University in Prague, Faculty of Science

Supervisors: doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc., prof. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.

Abstract:

In this diploma thesis a detailed investigation of the step-by-step reduction mechanism of *cone*-mono-, di-, tri and tetranitrocalix[4]arenes (in non-aqueous DMF) is presented. The intramolecular interaction of reducible (and reduced) centers and its consequences for the geometry of the starting molecule was discussed including the character of radicalic intermediates and their spin state.

It was found, that the electrochemically generated radical anions of nitrogroups (unlike their starting electroneutral state) can act as ligands. Therefore, a study of complex formation equilibria of *cone*-tetranitrocalix[4]arenes with alkali metal cations followed.

The possible use of a „stereoelectrochemical“ approach (the relationship between geometry or conformation of the molecule and its electrochemical data) was demonstrated in describing and explaining conformational and electrochemical differences between two isomeric dinitrocalix[4]arenes.

Finally, a new series of *1,3-alt*-tetranitrothiacalix[4]arenes was electrochemically characterized and compared with the “classic” calixarene derivatives.

Key words: electrochemistry, calixarenes, stereochemistry

OBSAH

Seznam zkratk	7
1. Úvod	9
1.1 Kalixareny	9
1.1.1 Kalixareny obecně	9
1.1.2 Kalix[4]areny a možnosti jejich elektrochemického studia	11
1.1.3 Aplikační možnosti	17
1.1.4 Příbuzné typy sloučenin	18
1.1.5 Shrnutí současného stavu	19
1.1.6 Stereochemická klasifikace kalix[4]arenů	19
1.2 Elektrochemie	20
1.2.1 Elektrochemické metody	20
1.2.2 Přehled základních pojmů a konceptů v elektrochemii	21
1.2.3 Voltametrie, polarografie, preparativní elektrolýza	23
1.2.4 Kombinace elektrochemie s dalšími fyzikálně-chemickými metodami. Spektroelektrochemie	26
1.3 Elektrochemická redukce aromatických nitrosloučenin	27
2. Motivace a cíle	27
3. Experimentální část	29
3.1 Chemikálie	29
3.2 Použité přístroje a metody	32
3.3 Komplexační experimenty	34
4. Výsledky a diskuse	34
4.1 Elektrochemie a spektroelektrochemie 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu	35
4.2 Elektrochemie a spektroelektrochemie základního typu polynitrokalix[4]arenů	39
4.2.1 Tetranitrokalix[4]areny. Elektrochemie a kvantově chemické výpočty	39
4.2.2 Elektrochemie mono-, di-, tri- a tetranitrokalix[4]arenů	40
4.2.3 Otázka radikálů - ESR spektroelektrochemie	43
4.2.4 Interpretace mechanismu redukce <i>cone</i> -tetranitrokalix[4]arenů	54

4.3 Interakce tetranitrokalix[4]arenů s kationty alkalických kovů.....	55
4.3.1 Teoretické předpoklady	55
4.3.2 Systém s jedním komplexem.....	56
4.3.3 Systém se dvěma komplexy	57
4.3.4 Metodická poznámka	59
4.3.5 Přehled pozorovaných interakcí	59
4.3.6 Závěr studia komplexotvornosti	65
4.4 Interakce tetranitrokalix[4]arenů s anionty	66
4.5 Stereoelektrochemický důkaz rigidity.....	67
4.6 Základní elektrochemie <i>p</i> -nitrothiakalix[4]arenů.....	68
5. Shrnutí.....	70
6. Literatura	72
7. Příloha	77
7.1 UV-Vis absorpční spektra	77
7.1.1 Polynitrokalix[4]areny.....	77
7.1.2 Použité anorganické soli.....	78
7.1.3 Komplexační studie <i>cone</i> -5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28- tetrapropoxykalix[4]arenu	78
7.1.4 <i>p</i> -nitrothiakalix[4]areny.....	79
7.2 Ukázky ESR-spekter radikálových aniontů	80
7.2.1 ESR-spektrum modelového 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu	80
7.2.2 Typické ESR-spektrum nitrokalix[4]arenových radikálových aniontů.....	80

Seznam zkratek

Symbol, zkratka	Význam
α	úhlový parametr [°]
β	úhlový parametr [°]
β_{mn}	úhrnná konstanta stability [], m je počet molů ligandu a n je počet molů centrálního iontu v 1 molu vzniklé koordinační částice (neuvádí se, je-li $n = 1$)
δ	úhlový parametr [°]
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamid
E	elektroodový potenciál [V]
$E_{1/2}$	půlvlnový potenciál [V]
E°	standardní redoxní potenciál [V]
E_Z	potenciál elektrokapiální nuly [V]
E_{pa}	potenciál anodického píku [V]
E_{pc}	potenciál katodického píku [V]
ESR	spektroskopie elektronové spinové (paramagnetické) rezonance
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (H ighest O ccupied M olecular O rbital)
I	elektrický proud [A]
I_d	limitní difuzní proud [A]
I_{pa}	proud anodického píku [A]
I_{pc}	proud katodického píku [A]
K	rovnovážná konstanta []
K_n	konsekutivní konstanta stability [], n označuje celkový počet ligandů připojených k centrálnímu atomu v koordinační částici na pravé straně příslušné komplexotvorné rovnováhy
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (L owest U noccupied M olecular O rbital)
N_Q	počet prošlých elektronů
N_S	počet nepárových elektronů (spinů)
NIR	blízká infračervená oblast elektromagnetického záření
NMR	spektroskopie jaderné magnetické rezonance
R	univerzální plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
RDE	rotující disková elektroda
SCE	nasycená kalomelová elektroda (S aturated C alomel E lectrode)

T	termodynamická teplota [K]
TBAHFP	hexafluorofosforečnan tetrabutylamonný
TBATFB	tetrafluoroboritan tetrabutylamonný
ω_i	výchylka aromatického jádra od referenční roviny [°]
z	počet vyměňovaných elektronů (při elektrodové reakci) []

1. Úvod

V první části své **bakalářské práce** jsem se zabýval elektrochemickým studiem redox chování řady různě *para*-substituovaných nitrobenzenů v bezvodém prostředí, jakožto prvním krokem k plánovanému systematickému výzkumu elektrochemické redukce polynitrokalix[4]arenů, molekul s více redox aktivními centry. Ve druhé části bakalářské práce byly prezentovány již první výsledky experimentů s autentickými polynitrokalix[4]areny ukazující na oprávněnost elektrochemického přístupu k těmto látkám. Předložená diplomová práce je pokračováním práce na rozsáhlejším projektu Elektrochemie kalixarenů.

Kromě problematiky generování a stability příslušných meziproductů – radikálových iontů – a kromě elektrochemického sledování intramolekulárních interakcí jednotlivých center v různém stupni redukce se ukazuje velmi zajímavé studium vlivu prostorového uspořádání elektrochemicky aktivních skupin ($-\text{NO}_2$) na voltametrickou / polarografickou odezvu. Tento **stereochemický** aspekt je jedním z hlavních námětů předkládané **diplomové práce** spolu s objasňováním vztahu mezi strukturou a fyzikálně chemickými vlastnostmi dalších nově syntetizovaných kalixarenových derivátů. Významnou částí této práce je též elektrochemické zjištění a následné studium tvorby komplexů studovaných molekul v redukováném stavu s kationty alkalických kovů.

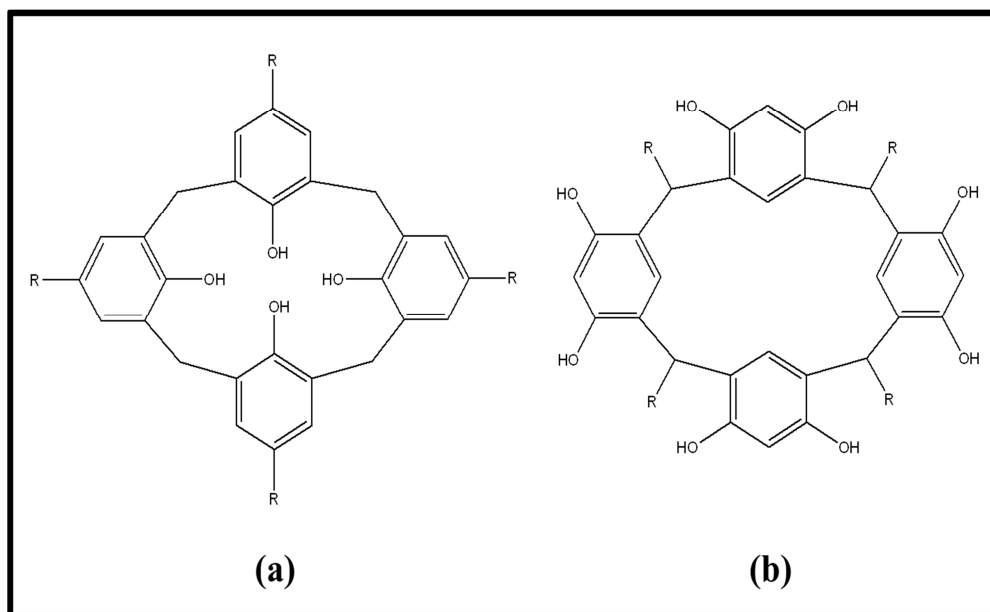
Předkládaná práce propojuje dva obory – **chemii kalixarenů** a **elektrochemii** a tím i dvě pracoviště – Přírodovědeckou fakultu UK a Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského. Proto je úvod věnován právě těmto dvěma oblastem.

1.1 Kalixareny

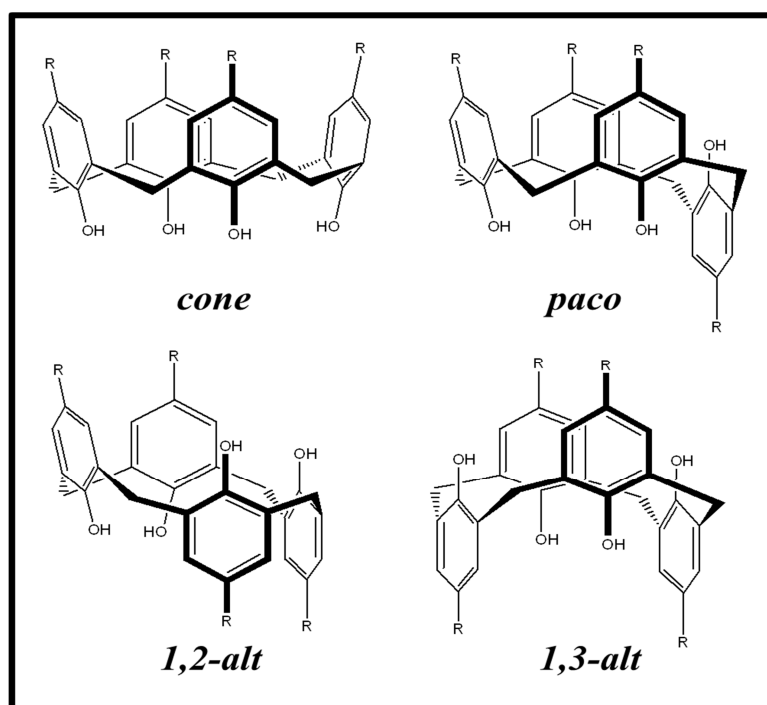
1.1.1 Kalixareny obecně

Kalixareny jsou v současnosti, vedle cyklodextrinů, azamakrocyclů, crownetherů, příp. dalších, bezesporu jedním ze základních stavebních skeletů v supramolekulární chemii [1,2] s širokým využitím např. v oblasti výzkumu biologicky aktivních molekul a jejich transportu přes membrány [3,4]. Ačkoliv se původně jednalo o poměrně úzkou skupinu polymetacyklofanů vzniklých kondenzací fenolu a formaldehydu, pojem kalixareny je nyní

skloňován velmi často i v souvislosti s mnoha podobnými sloučeninami, které lze formálně odvodit substitucí buď atomů vodíku na aromatických jádrech, kyslíkových atomech fenolových –OH skupin, popřípadě methylenových můstkových skupinách. V širším pojetí se jako speciální kalixareny označují i struktury, které nesou na tzv. dolním kruhu substituenty nevázané na aromatické jádro přes atom kyslíku, resp. sloučeniny s jinými můstkovými skupinami než methylenovými. Z historického hlediska pak lze rozlišovat tzv. fenolové (endo-) a resorcinolové (exo-) kalixareny (Obr. 1) [5,6].



Obr. 1: Modelové vzorce (a) fenolového a (b) resorcinolového kalix[4]arenu



Obr. 2: Mezní konformace kalix[4]arenů

Počet aromatických jednotek vázaných v molekule kalixarenu se u známých derivátů pohybuje od čtyř do šestnácti [5], přičemž kalix[4]areny, o nichž je řeč v předkládané diplomové práci, jsou konformačně nejlépe definované a nejstabilnější. Je-li alespoň jeden kruh substituován dostatečně stericky objemnou skupinou (horní – např. $-t\text{-Bu}$, dolní – např. $-\text{OPr}$), molekula zaujme jednu ze čtyř konformací: kónickou (*cone*), částečně kónickou (*paco*), 1,2- nebo 1,3-alternující (*1,2-alt* nebo *1,3-alt*) (Obr. 2).

Kalixarenový skelet je sám o sobě elektrochemicky neaktivní. Výjimku tvoří chinoidní, resp. chinolové deriváty, o nichž bude též krátce pojednáno.

Jeden z možných přístupů k přímému elektrochemickému studiu kalixarenů je založen na redukci (oxidaci) vhodného elektrochemicky aktivního substituentu vázaného na příslušný kalixaren na dolním či horním kruhu. Jde o tzv. redoxní sondu, která svojí elektrochemickou odezvou odráží elektronové poměry v místě svého navázání. Další možnost elektrochemického zkoumání kalixarenů představují komplexy mezi kalixaremem a redukovatelným kationtem (tvorba klasických koordinačních sloučenin, v nichž kalixaren s donorovými substituenty vystupuje jako ligand [7]), nebo interakce host-hostitel [8], kdy host je elektrochemicky aktivní.

Spektroskopické vlastnosti kalixarenů a jejich komplexů jsou přehledně popsány v souhrnné práci [9]. Kalixareny nacházejí uplatnění rovněž v typických chromatografických metodách [10].

1.1.2 Kalix[4]areny a možnosti jejich elektrochemického studia

1.1.2.1 Chinoidní deriváty

Jak už bylo zmíněno, typické elektrochemicky aktivní kalix[4]areny jsou ty, jejichž aromatická jádra jsou na horním i dolním kruhu substituována skupinou $-\text{OH}$. Nejčastěji se jedná o deriváty, které obsahují pouze dvě chinoidní jádra ve stejném formálním oxidačním stupni v protilehlých polohách a zbylá dvě elektrochemicky neaktivní [11–13]. Důvodem je zřejmě skutečnost, že pokud na dolním kruhu jsou čtyři $-\text{OH}$ skupiny, vytvoří díky silným vodíkovým můstkům mezi sebou relativně pevný kruh, který brání dalším redox reakcím i tvarovým (konformačním) změnám. Reverzibilní oxidace [14] takovýchto hydrochinonových bloků v molekule kalix[4]arenů za vzniku příslušných kalix[4]chinonů je analogická jako v případě jednoduchého redoxního systému tvořeného 1,4-dihydroxybenzenem a 1,4-benzo-chinonem. Kromě právě zmíněných „symetrických“ dichinonů existují i monochinoidní deriváty, které ve zbývajících polohách na horním kruhu typicky nesou skupinu $-t\text{-Bu}$ [15]

Vedle svého základního elektrochemického chování vykazují chinoidní kalix[4]areny také komplexotvorné vlastnosti [16] zejména s ionty alkalických kovů [17] a alkalických zemin [18].

1.1.2.2 Substituce na horním kruhu

Možných substituentů, které kalixarenové deriváty mohou nést na horním kruhu, je mnoho a moderní metody organické syntézy jejich okruh neustále rozšiřují. Pro každého elektrochemika je důležité, jestli vnesením nové skupiny vzniklá struktura dostane nové redoxní centrum nebo jestli tím dojde alespoň k měřitelné intramolekulární změně elektronové hustoty na jiném místě molekuly, na němž je ukotvena „redoxní sonda“.

U kalixarenových struktur, které jsou v literatuře zmiňovány v souvislosti s elektrochemií, se na horním kruhu kromě atomů vodíku objevují nejčastěji různé alkylové skupiny (*-t*-Bu, *-t*-Oct, cyklohexyl, adamantyl), dále typické organické substituenty jako $-\text{CH}_2\text{COOH}$ [19], $-\text{SO}_3\text{H}$ [20] a konečně složitější struktury zahrnující např. močovinné motivy $-\text{NHCONHR}$ v tetraureidokalix[4]arenech (R je alkyl) [21,22], aminokarbonylové substituenty $-\text{NHCOCH}_2\text{OCH}_2\text{CONEt}_2$ [23], různé fosforové substituenty jako $-\text{CH}_2\text{OP}(\text{OEt})_2$ [24], $-\text{CH}_2\text{POBu}_2$ [23] apod. Společným rysem právě zmíněných substituentů je, že samy o sobě elektroaktivní nejsou. Jejich hlavní role spočívá většinou v nastavení polarity molekuly, a tím i její rozpustnosti, a ve fixaci dané konformace, neboť díky svému objemu substituent nedovolí jednotlivým aromatickým kruhům se protáčet kolem methylenových můstků.

Z hlediska elektrochemie jsou zde důležité především ty substituenty, které jsou redukovatelné ($-\text{CH}=\text{N}-$ [25], $-\text{SO}_2-$ [22], oligopolyvinylénové, resp. oligopolyacetylenové skupiny [26], akridiniové skupiny [27]), oxidovatelné ($-\text{NH}_2$ [28], $-\text{S}-$ [22], polysulfidové řetězce [29], polythiofenové řetězce [30]) nebo obojí zároveň ($-\text{N}=\text{N}-$) [31,32]. Takovéto substituenty pak mohou sloužit jako redox sondy nebo jako reakční centra umožňující následné elektrochemicky iniciované prodlužování pendantních ramen. Je však velmi překvapivé, že se v literatuře objevily dosud jen mizivé zmínky o elektrochemické redukci nitroderivátů (konkrétně dinitro- a tetranitroderivátů) [33,34]. To je jeden z důvodů, proč se celý tento projekt zaměřil na polynitrokalix[4]areny.

Jako redoxní sondy se mohou uplatnit i typické organokovové substituenty. Do této třídy patří metallocenové deriváty, nejčastěji reprezentované mnoha způsoby modifikovanými ferrocenovými skupinami [25,35–38], případně skupinami odvozenými od kobaltoceniového

kationtu [35,39]. Mezi nimi se vyskytují opět deriváty, které metallocenové skupiny nesou jako terminální substituenty [35], případně můstkové v rámci monomerního derivátu [37], ale i takové, které jsou těmito skupinami můstkované (di-, polymerní) [40]. (Pokud ale metallocenové substituenty mají sloužit jako klasické „redoxní sondy“, musí být do struktury kalixarenu včleněny kovalentně.)

Druhým typem pro elektrochemii důležitých substituentů na horním kruhu jsou ty, které nesou vhodné donorové atomy. Ty umožní vznik komplexů s kovy, které již elektrochemicky aktivní jsou. Zde je namístě zmínit -PPh_2 [24] dále dithiokarbamátové komplexy s Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} (monomerní nebo dimerní) [41,42] a porfyrinové komplexy (nejčastěji s ionty Zn^{2+} [43,44] a Ni^{2+} [45]). Zde ale redox centrem je příslušný kov, zatímco kalixaren a jeho substituenty slouží k vytvoření vhodného skeletu pro komplex a případně k „ladění“ jeho elektrochemických a fyzikálních vlastností.

1.1.2.3 Substituce na dolním kruhu

Na rozdíl od substituentů na horním kruhu, které mají v rámci molekuly kalixarenu modifikační význam, druh prvního atomu na dolním kruhu rozhoduje o klasifikaci kalixarenu jako takového. I když zde v souvislosti s elektrochemií budou zmíněny prakticky výlučně pouze takové deriváty, které na dolním kruhu mají vazbu přes kyslík, je nutné brát na zřetel, že je tady (i do budoucna) mnoho dalších možností.

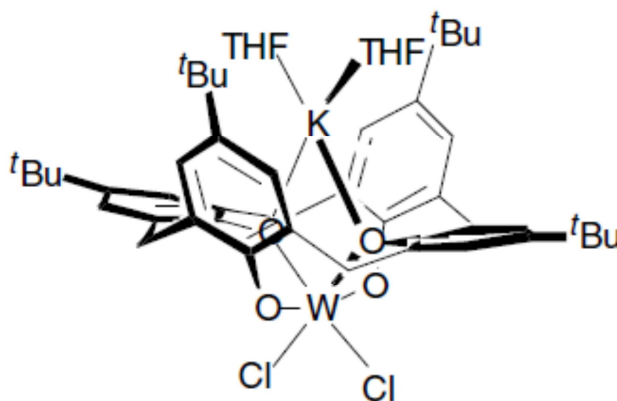
Mezi typické elektrochemicky neaktivní substituenty na dolním kruhu patří -OH (za předpokladu, že na horním kruhu stejného benzenového jádra není současně přítomna druhá -OH skupina – viz elektrochemicky aktivní kalixareny), dále veškeré alkokyskupiny (velmi běžná je např. skupina -OPr), -OBz , -OTs , $\text{-OCH}_2\text{COR}$, $\text{-OCH}_2\text{COOH}$, $\text{-OCH}_2\text{COOR}$, $\text{-OCH}_2\text{CONR}_2$, $\text{-OCH}_2\text{CONHOH}$, $\text{-OCH}_2\text{CONHSO}_2\text{CF}_3$, $\text{-OCH}_2\text{POBu}_2$, $\text{-O(CH}_2)_2\text{NHCOR}$, $\text{-O(CH}_2)_2\text{PO(C}_6\text{H}_5)_2$, příp. polyetherové řetězce u kalix[4]crownů nebo příbuzných lineárních derivátů. I zde povaha všech čtyř substituentů nemusí být stejná, poměrně časté bývají zkřížené deriváty, které mají na každém z protilehlých jader stejné skupiny, např. $2\times \text{-OH}$ a $2\times \text{-OMe}$ (nebo jiný -OR) [25,30,38,44,46].

Elektrochemicky přímo oxidovatelné organické skupiny, které se na dolním kruhu kalixarenů objevují, jsou např. sulfidové skupiny -S- [47] (ať samotné nebo kombinované s polyetherovými řetězci), thiolové substituenty -SH [48] (obvykle vázané přes spojovník $\text{-O(CH}_2)_n\text{-}$ [49]), 3-amidinothiopropoxyskupiny [50], případně bipyridinová [32], fenyldiaminová [51], tetrathiofulvalenová [52–55], thiofenová [56], (poly)dithiofenová

[57], cyklopentabithiofenová [58] nebo pyrazolinová [59] uskupení. Významnější redukovatelné skupiny jsou např. $-SS-$ v disulfidových můstcích [57,60], iminové spojovací úseky [61,62], $-CH=N-$, azo- [63] nebo nitroskupiny $-NO_2$ (na jiném vzdáleném aromatickém jádře v komplexnějším uspořádání) [29,63] či nejruznější složitější naftochinonové nebo anthrachinonové motivy [64] (opět navázané přes delší můstek).

Samozřejmě i zde nemalou skupinu substituentů tvoří ty, které nesou ligandový atom. Koordinace kovového kationtu pak vnáší do molekuly společně se svým ligandovým okolím nové možnosti redoxních dějů. Sem patří hlavně opět dithiokarbamátové komplexy s Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} [42], bipyridinové komplexy s Cu^{2+} [65], imidazolové [66] a chinolinové [66] komplexy s Cu^{2+} a Cu^+ , popř. metaloporfyrinová centra se zabudovanými ionty Cu^{2+} , Zn^{2+} [20,67] nebo Ni^{2+} [45], popř. ftalocyaninové substituenty s koordinovanými ionty Zn^{2+} [68].

Nakonec je třeba poznamenat, že i v rámci substituce dolního kruhu se úspěšně angažuje nejruznějším způsobem připojený ferrocen. Hlavní způsoby jeho zapojení jsou odvozeny buď od jeho alkylových derivátů [61,62,69–72], ferrocenkarboxylových kyselin [73–75] nebo jejich amidů [76]. Ve speciálních případech se lze setkat i s tzv. „capped“ kalixareny (kalixareny „s čepičkou“), které mají (alespoň některé) atomy kyslíku na dolním kruhu součástí koordinační sféry jiného atomu kovu (Obr. 3), například titanu [77,78], niobu [77], tantalu [77], chromu [77], molybdenu [77,79,80] nebo wolframu [77,79,81,82].



Obr. 3: Příklad kalixarenu „s čepičkou“ [77]

1.1.2.4 Komplexy kalix[4]arenů

V předchozí části byla uvedena řada příkladů komplexů kalix[4]arenů, proto zde bude pozornost věnována obecným principům těchto interakcí.

Kalixarenové ligandy se řídí při tvorbě koordinačních sloučenin s ionty kovů obecnými zákonitostmi plynoucími z Lewisovy teorie kyselin a zásad [83] a potažmo z jejího kvantifikovaného pojetí podle Pearsona [84–86] („hard and soft“). Je zřejmé, že spektrum kovových kationtů, jejichž komplexace kalixareny připadá v úvahu, je prakticky neomezené. Povaha a síla interakce bude ale pochopitelně záležet na elektronových vlastnostech jak ligandu (zejména jeho donorových atomů), tak i iontu kovu.

Tvrdé ionty (zejména ionty lehčích alkalických kovů, ionty kovů alkalických zemin, trivalentních lanthanoidů a některých přechodných kovů z první přechodové řady a s velkým nábojem) preferují kalixarenové deriváty s hojným počtem kyslíkových atomů [87], jejichž zdrojem mohou být typicky vhodně stericky rozprostraněné esterové skupiny v rámci dolního kruhu (např. pro ionty Na^+) [16], polyetherové řetězce tvořící můstky mezi protilehlými aromatickými jednotkami (interakce evidovány u iontů Na^+ , ale zejména K^+ , dále Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+}) [75], karboxylátové [88] skupiny, eventuálně kombinace kyslíkových a dusíkových atomů v amidových uskupeních [16], hydroxamových kyselinách [88] nebo složitější motivy kombinující tyto motivy s azoskupinami (selektivní pro ionty Li^+) [63] apod. V tomto ohledu je zajímavé, že v literatuře [7] není konstatován podobný komplexační efekt vůči kationtům alkalických kovů i pro sulfonátové skupiny. Naopak tyto bývají zmiňovány v souvislosti s koordinací iontů La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} [89], popř. amoniiovými kationty [20]. Kyslíkaté stericky preorganizované kyslíkové okolí je výhodné např. i pro koordinaci např. atomů Ti [77], Nb [77], Ta [77], Cr [77], Mo [77,79] nebo W [77,79,81], zejména ve vyšších oxidačních stupních, pro něž jsou běžná nejen vyšší koordinační čísla, ale také tvorba π -vazeb s atomy kyslíku. Taková koordinace je zajímavá tím, že dochází k tvorbě kovalentních derivátů příslušných (wolframových, molybdenových) kyselin, které mohou být v některých případech dále modifikované (např. náhradou terminálních atomů kyslíku za atomy chloru [77,79] apod.).

Pro koordinaci středně tvrdých iontů (typickými představiteli jsou ionty první přechodové řady) se hodí deriváty s převážně dusíkatým okolím, což lze demonstrovat na hojných příkladech komplexů kalixarenů nesoucích různé pětičlenné heteroaromatické kruhy (s jedním až třemi atomy dusíku) s ionty Cu^{2+} [66,90] nebo jiných kalixarenových ligandů s dusíkovými donorovými atomy (např. ftalocyaninový derivát [68] a jeho komplexace iontů Zn^{2+} , porfyrinový derivát [45] a jeho koordinace Ni^{2+}).

Měkké ionty (zejména Ru^{2+} [41], Ru^{3+} [24], Rh^{3+} [24], Pd^{2+} [24,41], Pt^{2+} [41], Ag^+ [16], Hg^{2+} [91], Tl^+ [91], Pb^{2+} [16]) dávají přednost měkkým donorovým atomům, zejména

atomům síry a fosforu. I v takových případech se najde mezi kalixareny mnoho derivátů, které nesou např. fosfinové skupiny -PPh_2 , thiolové -SH , sulfidové -S- nebo disulfidové -SS- skupiny. Dlouhou dobu známá spontánní a specifická adsorpce molekul s těmito skupinami na povrchy právě těch kovů, od nichž jsou odvozeny měkké ionty (v nenabitém stavu jsou ještě měkčí), jen potvrzuje jejich vzájemnou mohutnou afinitu.

Kromě povahy donorového atomu může k pevnosti komplexu kalixarenu s kationtem kovu přispět i chelátový efekt (kalixarenové deriváty jsou polydentátní ligandy), případně makrocyklický efekt (v případě můstkovaných kalixarenů s polyetherovými nebo polythioetherovými můstky). Za povšimnutí rovněž stojí možnost „šití ligandů na míru“ širšímu spektru kovových iontů vzájemně se lišícími svou tvrdostí a měkkostí – např. smíšené kyslíkové a fosforové okolí představuje zajímavý případ hemilabilního ligandu, který je schopen poutat jak ionty tvrdé, tak i měkké. Fosforové ligandy [79] nacházejí uplatnění též při vázání iontů Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ln^{3+} nebo An^{3+} [63].

Konečně třetím významným faktorem, který ovlivňuje interakci kalixarenu s ionty kovů, je sterická dostupnost donorových atomů, flexibilita pendantních ramen, konformace kalixarenu, případně velikost dutiny [16].

Elektrochemie koordinačních sloučenin se týká zejména jejich kovového centra, konkrétně jeho redukce, neboť jde formálně o kation. V případech, kdy je redukovatelný i ligand (tzv. „non-innocent ligand“), je systém složitější, neboť je třeba určit, která část molekuly se redukuje v kterém stupni, jaký produkt vzniká a jakým mechanismem celý proces probíhá. Základní úvahou je, že koordinovaný kation kovu se obecně redukuje při negativnějším potenciálu (tedy obtížněji) než volný kation před přidavkem ligandu, zatímco redukční potenciál ligandu se díky koordinaci posune k méně negativním hodnotám. Velkou výhodou elektrochemického přístupu ke studiu komplexotvornosti je to, že analýzou a interpretací posunů potenciálů můžeme nejen identifikovat a přiřadit jednotlivé redox děje, ale zejména prokázat samotnou tvorbu komplexu, určit jeho stechiometrii, a také zjistit jeho pevnost (konstantu komplexity), což bylo v této práci také využito.

Elektrochemická redukce zde ale nemusí působit pouze jakožto „analytická“ metoda odhalující změny ve struktuře molekul, ale může současně fungovat i jako „činidlo“ generující nový ligand a vyvolávající tak další změny. Jestliže totiž je molekula ligandu redukována, vzniká jako meziprodukt záporně nabitá radikálová částice, která může být ještě silnějším ligandem. To umožňuje sledovat kromě klasických komplexů neutrálních kalixarenů

s ionty kovů i komplexy, do nichž vstupuje ligand v již redukované podobě. Typickou charakteristikou, která se v takových případech v literatuře často uvádí, je „binding enhancement“, která vyjadřuje poměr afinity redukovaného ligandu (vůči danému iontu) k téže afinitě neutrálního ligandu.

Navíc samozřejmě může celý systém zahrnovat více redoxních párů, různé intra- i intermolekulární interakce jednotlivých podsystémů, mediace atp. [33], a to vše je možné elektrochemicky sledovat.

1.1.2.5 Interakce host-hostitel u kalix[4]arenů

Vzhledem k možnosti definovaného geometrického uspořádání základního skeletu molekuly mají kalixarenové deriváty velký potenciál při navrhování specifických receptorů schopných do své struktury pojmout další neutrální nebo záporně nabitě částice. Povaha těchto interakcí obecně může být různá: vazba aniontů nebo polárních molekul obsahujících silně elektronegativní atomy může být realizována pomocí sítě vodíkových vazeb (často prostřednictvím –OH skupin na dolním kruhu nebo močovinných motivů v ureidokalixarenech), pomocí hydrofobních (π - π stohování) nebo van der Waalsových interakcí. V každém případě zde hraje velkou roli vzájemná kompatibilita velikosti dutiny a geometrie částice, která má být v této dutině zachycena [8].

I zde, byť v menší míře, platí pro elektrochemickou analýzu interakcí host-hostitel princip uvedený u elektrochemie komplexů - každá interakce se projeví posunem potenciálu.

1.1.3 Aplikační možnosti

Z hlediska praktického využití zvolené kombinace elektrochemie jakožto metody a kalix[4]arenů jakožto aktivních molekul, nejvýznamnější je analytické hledisko, tedy hledání a testování vhodných receptorů či senzorů. Jelikož jde hlavně o specifčnost jednotlivých analytických postupů, pozornost je zde zaměřena na interakci kalixarenů z jednotlivými analyty, jak aniontovými, tak i kationtovými, a to jak na principu tvorby pevných komplexů, tak i slabých interakcí host-hostitel. Elektrochemie by zde tedy mohla sloužit buďto k vyhledávání, charakterizaci a testování jednotlivých typů interakcí, nebo přímo k samotnému analytickému využití.

V následující části je pro ilustraci ukázána řada již známých interakcí kalix[4]arenů s anionty, kationty i neutrálními molekulami. (Kompletní citace jsou uvedeny v právě dokončovaném referátovém článku).

Z aplikací založených tvorbě komplexů lze uvést selektivní nebo specifickou koordinaci iontů Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ln^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , UO_2^{2+} , Ru^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Ag^+ , NH_4^+ , NR_4^+ . Z konkrétních příkladů interakce host-hostitel, tedy neutrálních molekul, lze jmenovat zachycení uhlovodíků (pentan, benzen, toluen, xylen), aminoaldehydů (PhNHCHO , $\text{PhCH}_2\text{NHCHO}$, H_2NCHO , Me_2NCHO , Bu_2NCHO), ketonů (β -propiofenon, benzofenon), nitrilů (MeCN), nitrosloučenin (nitromethan), aminů ($t\text{-BuNH}_2$), etherů (anisol), sulfoxidů (DMSO), heteroaromátů (γ -pikolin, pyrazin), fullerenů, ferrocenových derivátů, pyrokatecholu, norepinefrinu, dopaminu ale i anorganických látek jako H_2O , CS_2 , KI , BaI_2 . Je patrné, že řada těchto látek se využívá v běžné laboratorní praxi jako rozpouštědla. Selektivní komplexaci rozpouštědel byla věnována i celá výpočetní práce [92]. Kromě toho byla popsána slibná interakce host-hostitel i s anionty (H_2PO_4^- , HSO_4^- , Cl^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, BPh_4^- , SCN^- , F^- , Br^- , I^- , IO_4^- , CF_3SO_3^-).

Zajímavými příklady, které jsou na pomezí interakce host-hostitel a klasické koordinace iontu, jsou komplexy kalixarenů (nesoucích na horním kruhu skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$, na dolním kruhu skupiny $-\text{OCH}_2\text{COOH}$) a komplexních iontů $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}$, $\text{Cr}(\text{bpy})_3^{3+}$, $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}$, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Takový komplex představuje už (byť jednoduchý) supramolekulární systém se zajímavými kinetickými a termodynamickými parametry [93].

1.1.4 Příbuzné typy sloučenin

Od kalixarenů je odvozena řada příbuzných strukturních tříd sloučenin. Z nejdůležitějších stojí za zmínku: mesitylkalixareny [94], resorcareny [94] a pyrogallolareny [95], homokalixareny [96], kalixaniliny [97], oxakalixareny [98], sulfinyl- [99] a sulfonylkalixareny [100], thiokalixareny (merkaptokalixareny) [101] nesoucí na dolním kruhu přímo vazbu přes atomy síry, azakalixareny [102], silakalixareny [103], kalixpyrroly [104], kalixfurany [105], kalixpyridiny [106], thiazakalixpyrroly [107] nebo kalixareny sestavené z uracilových jednotek [5].

Zvláštní zmínku si zde ale zaslouží thiakalixareny [95,108–112], které se odvozují od běžných kalix[4]arenů náhradou můstkových $-\text{CH}_2-$ skupin za dvojvazné atomy síry. Z pohledu koordinace kovových kationtů se jedná díky přítomným atomům síry o ligandy měkké povahy, ideální pro komplexaci iontů Cu^{2+} [113], Ag^+ [114], cenné jsou také jejich interakce s povrchy ušlechtilých kovů [113], resp. s nanočásticemi stříbra [115] a jejich využití v analytické a supramolekulární chemii [93,113]. Nitrované deriváty thiakalixarenů

byly v předkládané diplomové práci také studovány a porovnány s „klasickými“ polynitrokalix[4]areny.

1.1.5 Shrnutí současného stavu

Elektrochemických prací týkajících se kalixarenů je sice hodně, ale elektrochemická redukce polynitrovaných derivátů zatím nebyla prakticky studována, v literatuře dosud existují pouze dvě práce [33,34], v nichž se objevují zmínky o voltametrické redukci jen dvou nitrokalix[4]arenů. Na tomto poli tedy systematický elektrochemický výzkum zcela chybí. Nitroskupina zde však neslouží jen jako redox sonda, ale též jako aktivní část molekuly ovlivňující její chemické vlastnosti i její geometrii:

a) redukcí nitroskupiny vzniká stabilní radikálový anion, tedy z neutrální molekuly se elektrochemicky *in situ* generuje ligand, který může mít neočekávané **komplexotvorné vlastnosti**;

b) redukcí více nitroskupin na jednom kalixarenu získáme polyradikálový polyanion, kde si zaslouží pozornost **intramolekulární elektronové interakce** a jejich vliv na geometrii molekuly (úhly, délky vazeb);

c) u nově syntetizovaných látek naopak z analýzy elektrochemických dat (zejména potenciálů, proudů a jejich rozdílů a poměrů) lze usuzovat na aktuální sterické uspořádání a konformaci molekuly – rozvoj a rozšíření **stereochemie**.

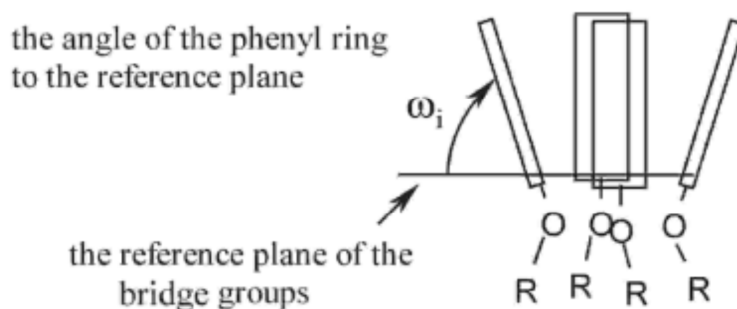
1.1.6 Stereochemická klasifikace kalix[4]arenů

Všeobecně přijímaný stereochemický popis kalix[4]arenů vychází z porovnávání výchylek (ω_i) každého jádra od referenční roviny, kterou procházejí všechny čtyři uhlíkové atomy na dolním kruhu. Pro snazší a názornější představu byly zavedeny proměnné α , β a δ , které jsou definovány jako funkce úhlů ω_1 až ω_4 (1–3) [116,117]:

$$\alpha = 0,25 \cdot (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) \quad (1)$$

$$\beta = |(\omega_1 + \omega_3) - (\omega_2 + \omega_4)| \quad (2)$$

$$\delta = |\omega_1 - \omega_3| + |\omega_2 - \omega_4| \quad (3)$$



Obr. 4: Definice úhlů ω_i [117]

Tento model vychází z krystalografických dat kalixarenů, lze jej použít pro všechny konformery. Ostatní méně symetrické deriváty lze takto též kvalitativně posuzovat, výsledek je ale v tom případě méně průkazný a ilustrativní.

U základního modelu *cone*-kalix[4]arenu parametr α odráží průměrné „rozevření kalichu“ oproti válcovému tvaru (kde α by mělo hodnotu 90°). Parametr β vyjadřuje rozdíl v odklonění vždy protějších párů aromatických kruhů. Pokud $\beta = 0$, kalixaren má symetrii C_{4v} ; čím je β větší, tím je kalixaren „více smáčklý“ („pinched“) se symetrií C_{2v} . Parametr δ pak ukazuje na míru rozdílů mezi protějšími jednotkami (pokud jsou vždy dvě a dvě protější jednotky stejné, pak $\delta = 0$).

1.2 Elektrochemie

1.2.1 Elektrochemické metody

Metody založené na využívání a měření elektrických veličin při studiu chemických systémů (elektroanalytické, obecně elektrochemické metody) mají vedle metod spektrometrických a separačních nezastupitelné místo nejen v současné instrumentální analytické chemii [118], ale i ve všech dalších oblastech chemie. Kromě jejich využití při určování identity látek přítomných ve zkoumaném vzorku a stanovování jejich množství je zejména v kontextu této diplomové práce namísto zdůraznit, že hrají klíčovou roli při objasňování mechanismů elektrodových dějů a získané poznatky jsou velmi cenné pro základní i aplikovaný výzkum.

Elektrochemie se obecně dělí na tři oblasti: a) vyvolávání chemických (redox) reakcí pomocí vkládaných elektrických veličin (elektrolytické – vynucené děje, např. většina elektroanalytických metod, elektrolýzy, elektrosyntéza apod.); b) sledování elektrických veličin při probíhajících chemických (redox) reakcích (galvanické – samovolné děje, např. zdroje proudu, koroze, potenciometrie apod.); c) sledování povrchových jevů (při nichž

nedochází k žádné chemické, tedy redox reakci) pomocí elektrických měření (povrchové jevy, adsorpce, nabíjecí proudy, kapacitní měření apod.). V této práci je elektrochemie využívána výhradně ve smyslu bodu a), tedy v podobě elektrolytických metod.

Tyto metody jsou v principu založeny na vychylování chemického systému z rovnováhy pomocí vkládaných elektrických veličin (potenciálu a proudu v různých režimech) a na sledování příslušné elektrické (nebo jiné analytické) odezvy. Procházející proud vždy jednoznačně způsobuje oxidaci a/nebo redukci molekul rozpuštěných v roztoku podle Faradayova zákona (tzv. faradaické děje).

Jednotlivé metody, které jsou v diplomové práci použity, mohou být klasifikovány různými způsoby:

- a) podle řízené veličiny a veličiny, která se sleduje jako odezva: při metodách potenciostatických se sleduje závislost proudu I protékajícího elektrochemickou celou na vkládaném potenciálu E , (typické pro voltametrické metody), zatímco v metodách galvanostatických je proud udržován na konstantní hodnotě a sleduje se změna potenciálu s časem;
- b) podle toho, zda jde o měření statická, rovnovážná (např. polarografie, preparativní elektrolýzy) nebo na měření dynamická, kde hraje důležitou roli čas (cyklická voltametrie, rotující elektrody) a pomocí kterých lze sledovat reverzibilitu dějů, stabilitu meziproductů a kinetiku jejich dalších přeměn;
- c) podle rozsahu konverze analytu během elektrolýzy:
 - i) zanedbatelný stupeň přeměny je typický pro voltametrii, ampérometrii, polarografii;
 - ii) kvantitativní přeměna je vyžadována v coulometrii, elektrogravimetrii, preparativní elektrolýze, rozpouštěcí voltametrii.

1.2.2 Přehled základních pojmů a konceptů v elektrochemii

Elektrochemie jako svébytná součást chemie má jako každá disciplína specializovaný slovník odborných výrazů a pojmů. Základním specifikem elektrochemie je skutečnost, že se zabývá ději probíhajícími na povrchu elektrody, tedy v heterogenní soustavě. S tím souvisí potřeba definovat základní pojmy týkající se popisu látkového transportu, elektrodové termodynamiky a kinetiky.

Poněvadž všechny klíčové děje pozorovatelné elektrochemickými metodami se odehrávají na rozhraní elektroda-roztok, zásadní roli má otázka látkového transportu.

Všudypřítomným a hlavním transportním mechanismem je difuze, tedy volné pronikání částic jedné látky mezi částice látky druhé, hnaná koncentračním gradientem. Pokud je difuze jediným transportním dějem, sledovaný faradaický proud se nazývá difuzní proud a jeho vlastností je např. že jeho velikost je úměrná v cyklické voltametii druhé odmocnině z rychlosti posunu potenciálu \sqrt{v} , v polarografii druhé odmocnině z tlaku rtuti, t.j. z výšky rtuťového sloupce \sqrt{h} , a při voltametii na RDE druhé odmocnině z rychlosti rotace $\sqrt{\omega}$. Ve všech uvedených případech je difusí řízený proud lineárně závislý na koncentraci analytu. Jako limitní difusní proud se označuje maximální faradaický proud řízený difuzí daného analytu a je přímým důsledkem omezení přísunu elektroaktivní látky k elektrodě konečnou hodnotou rychlosti difuze (koncentrace analytu na povrchu elektrody je za takových podmínek nulová) [119].

Druhým transportním dějem je migrace, což je pohyb elektricky nabitých částic v elektrickém poli hnaný gradientem potenciálu. Je tedy zřejmé, že migrační složka proudu závisí na náboji sledované elektrochemicky aktivní látky, což nelze pro různé analyty a pro jejich různé koncentrace kvantitativně porovnávat. Proto je vždy při elektrochemickém měření do roztoku analytu přidáván v koncentraci cca. $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nosný indiferentní elektrolyt, který se nezúčastňuje elektrodové reakce, ale zvyšuje vodivost roztoku a současně potlačuje efekt migrace u analytu nesoucího nějaký náboj.

Třetí transportní mechanismus je konvekce, tedy mechanický pohyb roztoku vzhledem k elektrodě. Zde je důležité, aby případná konvekce byla po celou dobu experimentu konstantní. Tehdy představuje tento typ transportu aditivní příspěvek k difuzi, mluvíme o tzv. konvektivně difuzním proudu. (Např. při voltametii na RDE je transport analytu k povrchu elektrody realizován kromě difuze též ustáleným rotujícím pohybem roztoku, v průtočných celách ustáleným laminárním prouděním, při polarografii rostoucí kapka „tlačí“ roztok před sebou) [120].

Pokud nejpomalejším, tedy krokem limitujícím rychlost celého elektrochemického děje (tedy pozorovaný proud) není transport, ale kinetika (ať už samotné elektrodové reakce nebo reakce předřazené elektrodovému ději), mluvíme o kinetickém proudu, který nemusí být vždy lineárně závislý na koncentraci a který se řídí jinými pravidly než předchozí (konvektivně) difuzní proud. Kromě již zmíněných typů proudů se v elektrochemii setkáváme ještě s proudem katalytickým (když je výchozí analyt obnovován v roztoku katalytickým dějem) nebo adsorpčním (jestliže dochází na elektrodě k oxidaci či redukci adsorbovaného analytu) [121].

Posledním stěžejním pojmem je reverzibilita elektrodových dějů. Na rozdíl od klasické chemie, kde reverzibilita znamená prostou vratnost reakce do výchozího stavu, v elektrochemii reverzibilita navíc souvisí i s rychlostí ustavování nové rovnováhy mezi oxidovanou a redukovanou formou studované látky, která je vynucená změnou vloženého potenciálu. Reverzibilní děje se řídí termodynamickou Nernstovou rovnicí (4)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad , \quad (4)$$

kteřá dává do jednoznačné souvislosti potenciál pracovní elektrody a poměr aktivit (v aproximaci rovnovážných koncentrací) oxidované a_{ox} a redukované a_{red} formy analytu na povrchu elektrody. Jestliže platí Nernstova rovnice (4), plyne z toho, že v časové škále platnosti této rovnice je primární produkt elektrodové reakce stálý. Tato časová škála může být různá – od zlomků sekundy až po hodiny, vždy ale musí platit, že rychlost ustavení té rovnováhy (tedy rychlost elektrodové reakce) musí být větší než rychlost transportu. Analýzou té časové škály pak získáme údaje o případných následných reakcích primárního produktu a o dalším mechanismu celého děje.

Pokud je elektrodová reakce (t.j. ustavování rovnováhy oxidované a redukované formy na elektrodě) pomalá, je třeba k jejímu urychlení vložit vyšší potenciál, než by odpovídal Nernstově rovnici. Toto zvýšení potenciálu se nazývá přepětí, systém se pak neřídí Nernstovou rovnicí a děj se nazývá ireverzibilní. Význam existence přepětí je pro použitelnost elektrochemických metod nesmírný, poněvadž např. velké přepětí redukce protonů na vodík na povrchu kovů (zejména rtuti) umožňuje ve vodném prostředí vytvoření širokého potenciálového okna, v němž lze sledovat redoxní děje jiných systémů [122].

1.2.3 Voltametrie, polarografie, preparativní elektrolýza

Voltametrie je obecný pojem, který označuje techniky, které sledují závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou na lineárně rostoucím potenciálu. U těchto technik (např. polarografie nebo RDE) vkládaný potenciál roste natolik pomalu, že se vždy stačí ustavit rovnováha, takže čas zde nehraje roli. Výjimkou je cyklická voltametrie, která je dynamickou metodou, kdy lineární nárůst potenciálu probíhá různou rychlostí (od 50 mV/s až do řádu kV/s). Tím se do závislosti proudu na potenciálu dostává navíc čas. Typické zde je, že hodnota potenciálu se lineárně mění od nastaveného počátečního potenciálu k potenciálu obratu a potom se opět lineárně vrací zpět k počátečnímu a tento cyklus se může libovolně opakovat, proto „cyklická“. Tato metoda pak umožňuje sledovat a analyzovat děje řízené

kinetikou, rozlišit reverzibilní a ireverzibilní děje, odhalit následné reakce a zjistit jejich rychlost.

Získaný záznam I vs. E se označuje jako voltametrická (nebo polarografická – viz dále) křivka a její tvar a parametry závisí na podmínkách experimentu: materiálu elektrody, potenciálovém programu, rozpouštědle, základním elektrolytu, povaze přítomných elektrochemicky aktivních látek, pH, teplotě atp.

Technické aspekty

Typicky se pro běžné analytické a fyzikálně-chemické účely využívá tříelektrodové zapojení, kdy elektrický proud protéká mezi pracovní (W) a pomocnou (A) elektrodou, zatímco referentní elektroda (R) je udržována v bezproudovém stavu [119–123].

Pracovní elektroda bývá nejčastěji z ušlechtilého kovu, který vykazuje požadovanou chemickou stabilitu vzhledem ke sledovaným redoxním procesům. Typickými příklady jsou platina, zlato, stříbro nebo rtuť. Unikátnost rtuti spočívá v šířce katodického potenciálového okna, které je ze všech běžných elektrodových materiálů největší, a díky jejímu kapalnému stavu (za laboratorních podmínek) také v obnovitelnosti, hladkosti, definovatelnosti povrchu a tím ve vysoké reprodukovatelnosti měření. Rtuťová elektroda může být stacionární kapková (visící i odkapávaná), filmová nebo kapající – pro takovou techniku se užívá historický název polarografie [124]. Kromě čistých kovů se jako materiály pracovních elektrod mohou uplatnit slitiny (nejčastěji amalgámy ušlechtilých kovů, které mají podobné výhody jako stacionární rtuťové elektrody) nebo jiné materiály (grafit, skelný uhlík, diamant dopovaný bórem, uhlíkové pastové elektrody, polovodičové elektrody a další).

Pomocná elektroda plní funkci druhé redoxní elektrody (na které probíhá opačný děj než na pracovní elektrodě) a obvykle je realizována v podobě Pt-drátku o ploše větší než má pracovní elektroda. Referentní elektroda je jakákoliv elektroda II. druhu – např. kalomelová, argentchloridová, merkurosulfátová nebo merkuroxidová [119].

Významnými analytickými metodami založenými na rtuťové elektrodě jsou jednak pulzní metody (nejvíce používaná je tzv. diferenční pulzní polarografie, která je citlivá do koncentrací 10^{-7} mol.l⁻¹) [119,124,126,127] a tzv. „stripping“ voltametrie, která je vhodná především na stanovení těžkých kovů a silně povrchově aktivních látek. Jedná se o anodickou (ASV) nebo adsorpční (AdSV) rozpouštěcí voltametrii. Při ASV se po dobu předběžné elektrolýzy akumuluje kov přítomný v roztoku ve formě svých kationtů redukcí v kapce rtuti,

ze které je následně reoxidován zpět do roztoku. Z velikosti proteklého proudu lze vypočítat koncentraci kovových kationtů v původním roztoku. Technika AdSV je založena na analogickém principu, akumulace nepolárních analytů je prováděna při potenciálu elektrokapilární nuly E_Z [119,122].

Proudová odezva typická pro cyklickou voltametrii má tvar píků: v případě reverzibilních dějů je katodický I_{pc} i anodický proud I_{pa} stejný a separace potenciálů obou maxim E_{pc} , E_{pa} je 60 mV. V takovém případě je standardní redoxní potenciál E° průměrem potenciálů obou píků. Ireverzibilní děje se projevují velkým rozdílem těchto potenciálů, a poměrem proudů v maximu píku (např. I_{pc}/I_{pa} při redukčně-oxidačním cyklu) menším než jedna, popř. úplnou absencí v tomto případě anodického píku ve zvoleném potenciálovém rozsahu [125].

Jak bylo již uvedeno, jako polarografie se označuje voltametrie s rtuťovou kapající pracovní elektrodou. Tato metoda sehrála klíčovou roli při rozvoji elektrochemie ve světě ve 20. stol a stále má ve spektru fyzikálně chemických metod základního výzkumu své nezastupitelné místo. (Navíc má polarografie pro naši zemi speciální význam, poněvadž byla vyvinuta prof. Jaroslavem Heyrovským, který za ni obdržel 10. prosince 1959 Nobelovu cenu za chemii.) Potenciálový rozsah, který je k dispozici, závisí pochopitelně na řadě faktorů, které charakterizují podmínky měření (např. na pH u vodných roztoků), ale např. v bezvodém DMF, ve kterém se převážně pracovalo v rámci této diplomové práce, lze sledovat redoxní děje až k $-3,0$ V (vs. SCE). Polarografie se tedy výtečně hodí pro sledování redukčních procesů. Naopak provádění anodických oxidací je omezeno oxidovatelností rtuti za vzniku rtuťných a rtuťnatých kationtů. Proto se pro analogickou studii při kladných potenciálech využívá RDE, jejíž záznamy mají podobnou výpovědní hodnotu.

Pokud je v roztoku přítomna látka redukovatelná v použitelném potenciálovém okně, projeví se její redukce na polarografickém záznamu v podobě proudové vlny esovitého tvaru, která je charakterizována hodnotou půlvlnového potenciálu $E_{1/2}$ (kvalitativní parametr, který je charakteristický pro konkrétní redoxní pár v daném prostředí a v případě reverzibilních dějů představuje termodynamickou hodnotu redox potenciálu) a velikostí limitního proudu I_{lim} , který je kvantitativní charakteristikou (jeho velikost závisí lineárně na koncentraci redukované látky).

Pro dosažení větší citlivosti polarografie se využívá tzv. TAST-polarografie, která „vzorkuje“ hodnoty proudu tekoucího pracovní elektrodou v okamžicích těsně před odtržením

kapky, kdy je převládající charakter proudu faradaický a je tedy nejvýhodnější poměr signálu k šumu.

Preparativní elektrolýza je obvykle realizována v potenciostatickém režimu (eventuálně v galvanostatickém s vhodnou indikací probíhajících dějů). V případě předkládané diplomové práce byla využívána zejména při *in-situ* NIR-UV-Vis- a ESR-spektroelektrochemických měřeních (viz níže), kdy byla přímo v elektrochemické cele generována redukováná forma výchozí látky a současně zaznamenávána spektra radikálových (mezi)produktů. Preparativní elektrolýza dále umožňuje připravit (a izolovat) produkt kýžené elektrodové reakce, je-li dostatečně stálý a ověřit (na principu coulometrie) počet vyměňovaných elektronů při daném elektrolytickém ději. K identifikaci izolovaného produktu se může použít opět např. voltametrie, polarografie nebo jakákoliv další vhodná analytická metoda [118].

1.2.4 Kombinace elektrochemie s dalšími fyzikálně-chemickými metodami.

Spektroelektrochemie

Je zřejmé, že voltametrické metody samy o sobě nestačí na objasnění mechanismu děje a struktury intermediátů a produktů. Je proto výhodné spojit elektrochemický a nezávislý spektroskopický přístup v rámci jednoho experimentu. Jelikož při elektrochemické redukci nitroderivátů v bezvodých podmínkách vznikají nejprve radikálové ionty, je vhodné využití nejen spektroskopie optické (v ultrafialové, viditelné, blízké infračervené oblasti), ale i elektronové spinové (paramagnetické) rezonance [128,129].

Typický spektroelektrochemický experiment probíhá tak, že během elektrolýzy nebo při záznamu pomalé cyklické voltametrie jsou v definovaných okamžicích snímána rozdílová absorpční spektra roztoku v těsné blízkosti elektrody (která je pro tyto účely opticky transparentní) a spektra ESR. Nejen, že lze takto získat příslušná spektra generovaných částic i produktů následných reakcí, ale z porovnání proteklého náboje pracovní elektrodou, změn intenzity absorpce při vhodně zvolené vlnové délce a velikosti ESR signálu lze přiřadit jednotlivé částice jednotlivým elektrodovým krokům, posoudit, jestli studovaný děj probíhá v souladu s předpokladem prostého přenosu elektronu, a také zjistit celkový spinový stav částice, je-li přítomno více skupin, které mohou být během experimentu redukovány.

Z obecného pohledu se ještě v některých speciálních případech používá NMR-spektroelektrochemie, která má ale nízkou citlivost a není tolik „uživatelsky přívětivá“ z hlediska praktické realizace experimentálního uspořádání [130].

1.3 Elektrochemická redukce aromatických nitrosloučenin

Mechanismus redukce nitroskupiny navázané na aromatickém jádře v bezvodém prostředí obecně zahrnuje dva kroky: prvním je reverzibilní jednoelektronový proces vedoucí ke vzniku radikálového aniontu, který následně podléhá tříelektronové ireverzibilní redukci na příslušný *N*-substituovaný hydroxylamin. Uvedený mechanismus je známý z literatury, např. z učebnic organické elektrochemie [131], monografií [132] nebo rozsáhlých tabulkových kompendií [133] již desítky let. V rámci bakalářské práce [119] byla provedena systematická studie zaměřená na ověření redukčního mechanismu série 15 *para*-substituovaných nitrobenzenů v bezvodém DMF. V literatuře uváděný standardní mechanismus byl potvrzen u mnoha derivátů, bylo však ukázáno, že v řadě případů (je-li v *p*-poloze vůči nitroskupině některý z následujících substituentů: $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{COCl}$) dochází k jiným mechanismům redukce. Vybraná modelová nitrosloučenina 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzen („monomer“ ve srovnání s tetranitrokalix[4]areny) se nicméně redukuje v souladu s očekávaným mechanismem (viz 4.1).

2. Motivace a cíle

Tento dlouhodobý projekt v sobě obsahuje dvě hlavní motivace, jedna se týká základního výzkumu, druhá možných aplikačních využití:

1.) První podstatnou výzvou je použití nitroskupiny jako redoxní sondy k detailnímu studiu elektrochemicky neaktivního kalixarenového skeletu. Nitroskupina je schopna prostřednictvím elektrochemické (polarografické) odezvy při své redukci (redukční potenciál, hodnota limitního proudu, reversibilita) odhalit elektronové poměry v místě svého navázání. Získané výsledky jsou cenné z hlediska **základního výzkumu** kalix[4]arenových derivátů, a to ze dvou zásadních hledisek:

a) jednou z motivací této práce bylo zjistit, jestli se tetranitrokalix[4]aren chová jak suma čtyř „monomerních“ a tedy nezávislých bloků, nebo zda dochází k určité intramolekulární interakci. Jde tedy o elektronické vlastnosti kalixarenů, míru a typ interakce mezi jednotlivými částmi molekuly, výzkum intramolekulární elektronové komunikace mezi několika redukovatelnými centry na téže molekule, otázka tvorby a stability několikanásobných radikálových iontů, schopnost sloužit jako ligandy, a to nejen v

základním, neutrálním stavu, ale případně též ve stavu redukováného (radikálového) meziprojektu;

b) v průběhu redukce tetranitrokalix[4]arenů dochází nejen ke změnám elektronové hustoty a distribuce, ale i ke změnám stereochemickým (např. díky elektrostatickým silám, změně řádu vazby, dihedrálního úhlu ...). Nabízí se zde možnost kombinace (a korelace) přístupu elektrochemického a stereochemického, tzv. stereoelektrochemie (či elektrostereochemie), která se podle dostupných informací při studiu struktury a reaktivity dosud neetablovala.

Tento přístup by např. umožnil elektrochemicky rozlišit různé konformery a isomery (zde kalixarenů), popsat elektronické rozdíly mezi nimi (*cone*-, *paco*-, *1,2*- a *1,3-alt*, různá poloha nitroskupin na aromatických jádrech tvořících kalixaren) a nakonec objasnit vztah prostorového uspořádání elektrochemicky aktivních skupin na jejich elektrochemické chování a na druhé straně též důsledky postupné redukce elektroaktivních skupin na 3D strukturu celého kalixarenu.

2.) Hlavní **aplikační motivací** této práce je nalezení a charakterizace kontrolované specifické interakce host-hostitel ve vhodném prostorovém uspořádání, resp. zjištění tvorby komplexu mezi kalixaremem a analyticky významným kationtem či aniontem za účelem vývoje specifických polydentálních ligandů. Za tím účelem bude kalixarenový skelet modifikován vhodnými substituenty na horním nebo dolním kruhu. S následnou elektrochemickou charakterizací nových sloučenin pak souvisí i popis komplexotvorných vlastností příslušných kalixarenů v různých konformacích, případně ve stavu ukotvení na povrch. Takové systémy by mohly sloužit jako nové kationtové či aniontové receptory.

Protože uvedené motivace představují dlouhodobější program, cíle této diplomové práce představují jeho základní fázi a vytvářejí předpoklady k dalšímu výzkumu.

Obsahem diplomové práce je systematická elektrochemická a spektrometrická studie redukce polynitrokalixarenů za účelem:

a) pochopit a popsat procesy spojené s přenosem elektronů a jejich (de)lokalizací u molekuly kalixarenu s jednou až čtyřmi redukovatelnými skupinami, formulovat a ověřit příslušné mechanismy, zachytit a charakterizovat meziprojektu a zjistit jejich stabilitu a spinový stav;

b) korelovat elektrochemické výsledky s kvantově chemickými výpočty

- c) zjistit komplexotvorné schopnosti studovaných kalixarenů v základním i v redukovaném stavu;
- d) popsat a objasnit změny elektrochemického chování systému díky tvorbě komplexů (resp. díky host-guest interakci) výchozí látky i její postupně redukované formy s kationty, případně s anionty;
- e) diskutovat vliv prostorového uspořádání elektrochemicky aktivních skupin ($-\text{NO}_2$) na voltametrickou / polarografickou odezvu a to jak u výchozí látky, tak i u jejích komplexů;
- f) vzájemně porovnat a interpretovat elektrochemické výsledky z dalších sérií polynitrokalix[4]arenů (zde tetranitrothiakalix[4]arenů).

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Rozpouštědla, základní elektrolyty apod.

benzen	p.a., Lachema
destilovaná voda	destilována v budově pracoviště
<i>N,N</i> -dimethylformamid (DMF), bezvodý	čištěn azeotropickou destilací ternární směsí DMF + voda + benzen (poměr 1,5 : 0,1 : 0,1 l) a následnou vakuovou frakcionací při 40 °C
hexafluorofosforečnan lithný	čistý, Fluka
hexafluorofosforečnan sodný	čistý, Sigma-Aldrich.
chlorid cesný	p.a., Lachema
kyselina chloristá	70% vodný roztok, p.a., Spolek pro chemickou a hutní výrobu
kyselina tetrafluoroboritá	40% vodný roztok, čistý, Fluka
síran rubidný	čistý, Lachema
bromid tetrabutylamonný	čistý, Lachema
hexafluorofosforečnan tetrabutylamonný (TBAHFP)	elektrochemická čistota, Tokyo Chemical Industry

chlorid tetrabutylamonný	čistý, Fluka
jodid tetrabutylamonný	čistý, Lachema
chloristan tetrabutylamonný	čistý, Fluka
tetrafenylboritan tetrabutylamonný	p.a., Fluka
tetrafluoroboritan tetrabutylamoný (TBATFB)	čistý, Fluka
bromid tetraethylamonný	čistý, Riedel-de Haën
chloristan tetraethylamonný	čistý, Fluka
chlorid tetrafenylfosfonia	čistý, Fluka
tetrafluoroboritan draselný	čistý, Fluka
tetrafluoroboritan lithný	čistý, Fluka
tetrafluoroboritan sodný	čistý, Fluka
chloristan tetrahexylamonný	čistý, Fluka
tetrafluoroboritan tetramethylamonný	čistý, Riedel-de Haën
chloristan tetraoktylamonný	čistý, Fluka
jodid tetrapropylamonný	čistý, Fluka
chloristan tetrapropylamonný	čistý, Fluka
thiokyanatan draselný	čistý, Lachema
argon	99,998%, Messer
rtuť	polarografická čistota, Služby výzkumu – – Bechyně

Studované nitrosloučeniny

Kalixarenové deriváty byly získány od doc. RNDr. Pavla Vojtíška, CSc., prof. Ing. Pavla Lhotáka, CSc. a Dr. Jany Klimentové a použity bez dalšího čištění.

1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzen	čistota nespecifikována
nitrobenzen	čistota nespecifikována, Lachema
<i>cone</i> -5-nitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (K1)	
<i>cone</i> -5,11-dinitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (K2A)	
<i>cone</i> -5,17-dinitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (K2B)	
<i>cone</i> -5,11,17-trinitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (K3)	
<i>cone</i> -5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetramethoxykalix[4]aren (K4)	

cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]aren (K5)
cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetraoktyloxykalix[4]aren (K6)
cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(ethoxykarbonylmethoxy)kalix[4]aren (K7)
1,3-alt-5,17-dinitro-25,26,27,28-tetrahydroxykalix[4]aren (K8)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetramethoxythiakalix[4]aren (S1)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapropoxythiakalix[4]aren (S2)
 (směs s *paco-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapropoxythiakalix[4]arenem*)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoxythiakalix[4]aren (S3)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapentyloxythiakalix[4]aren (S4)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahexyloxythiakalix[4]aren (S5)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetraethynyloxythiakalix[4]aren (S6)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabenzyloxythiakalix[4]aren (S7)
1,3-alt-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrakis(2-methylbutyloxy)thiakalix[4]aren (S8)

Čistota všech použitých chemikálií byla kontrolována elektrochemicky a odpovídala požadavkům na plánované experimenty.

Titrační činidla a jejich příprava

Tetrafluoroboritan rubidný

K vodnému roztoku síranu rubidného (2,0 g, 7,5 mmol) byla přidána kyselina tetrafluoroboritá ($w = 0,40$, 1,5 ml, 23 mmol). Došlo k vyloučení jemnozrnné průhledné bezbarvé sraženiny $\text{Rb}[\text{BF}_4]$. Produkt byl izolován filtrací za sníženého tlaku, byl promyt vodou do neutrální reakce, potom ethanolom a vysušen stáním na vzduchu. Čistota byla ověřena polarograficky ($E_{1/2} = -2,13 \text{ V vs. SCE}$).

Tetrafluoroboritan cesný

K vodnému roztoku chloridu cesného (2,0 g, 12 mmol) byla přidána kyselina tetrafluoroboritá ($w = 0,40$, 1,0 ml, 15 mmol). Došlo k vyloučení jemnozrnné průhledné bezbarvé sraženiny $\text{Cs}[\text{BF}_4]$. Produkt byl izolován filtrací za sníženého tlaku, byl promyt vodou do neutrální reakce, potom ethanolom a vysušen stáním na vzduchu. Čistota byla ověřena polarograficky ($E_{1/2} = -2,13 \text{ V vs. SCE}$).

Chloristan rubidný

K vodnému roztoku síranu rubidného (2,0 g, 7,5 mmol) byla přidána kyselina chloristá ($w = 0,70$, 1,0 ml, 17 mmol). Došlo k vyloučení objemné bílé sraženiny RbClO_4 . Produkt byl izolován filtrací za sníženého tlaku, byl promyt vodou do neutrální reakce, potom ethanolom a vysušen stáním na vzduchu. Čistota byla ověřena polarograficky ($E_{1/2} = -2,13 \text{ V vs. SCE}$).

Chloristan cesný

K vodnému roztoku chloridu cesného (2,0 g, 12 mmol) byla přidána kyselina chloristá ($w = 0,70$, 1,0 ml, 17 mmol). Došlo k vyloučení objemné bílé sraženiny CsClO_4 . Produkt byl izolován filtrací za sníženého tlaku, byl promyt vodou do neutrální reakce, potom ethanolem a vysušen stáním na vzduchu. Čistota byla ověřena polarograficky ($E_{1/2} = -2,13$ V vs. SCE).

3.2 Použité přístroje a metody

Voltametrie a polarografie

potenciostat	Polarographic analyzer PA 3, Laboratorní přístroje Praha
XY zapisovač	typ 4102, Laboratorní přístroje Praha
digitální multimetr	Digitalvoltmeter G-1002.500, RFT - VEB Mikroelektronik, GDR

Všechny elektrochemické experimenty (pokud není uvedeno jinak) byly provedeny ve tříelektrodovém zapojení v prostředí bezvodého DMF. Pracovní elektroda - kapající rtuťová elektroda, visící rtuťová kapková elektroda, příp. platinová disková elektroda o ploše $0,5 \text{ mm}^2$. Referentní elektroda – nasycená kalomelová elektroda oddělená od bezvodého prostředí uhlíkovým roubíkem a můstkem se stejným roztokem jako v nádobce. Pomocná elektroda – platinový plíšek. Iontová síla roztoku byla nastavena na hodnotu $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ přidavkem základního elektrolytu. Rozpuštěný kyslík byl odstraněn proudem argonu.

Při polarografii byla standardní doba kapky 1 s, rychlost polarizace 10 mV/s.

Cyklická voltametrie byla prováděna na visící rtuťové kapkové elektrodě nebo na Pt stacionární elektrodě, typický rozsah rychlostí polarizace byl 50 až 500 mV/s.

Základní elektrochemické experimenty čistých látek byly provedeny s využitím hexafluorofosforečnanu tetrabutylamonného jako základního elektrolytu. Koncentrace analytu se pohybovala řádově mezi $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$.

UV-Vis spektrometrie

UV-VIS spektrofotometr	UV-1800 UV-Spectrofotometer, Shimadzu
------------------------	---------------------------------------

Veškerá spektrofotometrická měření byla provedena v prostředí bezvodého DMF, typický rozsah proměřených vlnových délek byl od 270 do 500 nm s rozlišením 0,2 nm. Koncentrace analytu (nitrosloučeniny) se pohybovaly podle barevnosti od cca $5 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, koncentrace titračních činidel (soli uvedené v odstavci 3.4.2) od cca $5 \cdot 10^{-3}$ do $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

UV-Vis-NIR-ESR spektroeлектроchemie

potenciostat/galvanostat	PG390, Heka
+ software	Potmster v2x67
ESR-spektrometr	EMX Plus X-Band, Bruker
most pro přenos mikrovlnného záření	Premium X Microwave Bridge
+ software	Xenon 1.1b.7.2
UV-Vis-NIR spektrometr	
s diodovým polem a CCD detektorem	AvaSpec-2048x14-USB2, Avantes
UV-Vis-NIR spektrometr	
s diodovým polem a InGaAs detektorem	AvaSpec-NIR256-2.2, Avantes
světelný zdroj	AvaLight-Hal-S
+ software	AvaSoft 7.5

Spektroeлектроchemická měření byla provedena křemenné kyvetě s plochou aktivní části o tloušťce 0,6 mm. Pracovní elektroda byla platinová síťka zatavená v polyethylenové fólii s výjimkou otvoru o průměru 4 mm, který vymezoval aktivní část elektrody, která byla umístěna do středu rezonátoru spektrometru. Jako referenční elektroda byl použit stříbrný drátek, pomocná elektroda byla platinová.

Veškerá spektroeлектроchemická měření byla provedena v prostředí bezvodého DMF. Koncentrace analytu byla $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, použitý indiferentní elektrolyt byl hexafluorofosforečnan tetrabutylamonný ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Rychlost polarizace v režimu cyklické voltametrie byla 2,5 mV/s a přitom byla snímána diferenční UV-Vis-NIR spektra v rozsahu vlnových délek od 300 do 1200 nm za použití „trigger“ ve 41 časově ekvidistantních okamžicích, přičemž hodnota 1 odpovídala počátečnímu, hodnota 41 koncovému potenciálu (vždy shodné) a hodnota 21 odpovídala potenciálu obratu. Spektra ESR byla snímána dvojím způsobem. *In situ* ESR spektra byla u všech studovaných látek pořízena za výkonu 2 mW (20 dB), konverzní čas byl 15,1 s a časová

konstanta 20,48 ms. Tato spektra byla zaznamenávána v průběhu cyklické voltametrie a v reálném čase experimentu byla zobrazována intenzita absorpce mikrovlnného záření. Pro sledování závislosti velikosti signálu ESR na čase, resp. potenciálu byla použita modulační amplituda 5G. Přemodulováním signálu tak byl jednak snížen vliv případné malé změny šířky čáry v průběhu experimentu a současně byla zvýšena citlivost spektrometru, takže dostatečně vysokého signálu bylo možno dosáhnout bez akumulace spekter. Druhým typem jsou vysoce rozlišená ESR spektra radikálových částic, při jejichž měření byla modulační amplituda snížena pod přirozenou šířku čáry. Pro dostatečný poměr signál/šum bylo nutno použít akumulaci spekter při konstantním potenciálu elektrolýzy. V případě záznamu ESR-spektra 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu byl použit výkon 5 mW (16 dB), modulační amplituda 0,04 G (100 kHz), konverzní čas 13,48 ms, časová konstanta 5,12 ms. U ostatních měřených sloučenin byl použit výkon 2 mW (20 dB), modulační amplituda 0,1 G (100 kHz), konverzní čas 20,98 ms, časová konstanta 10,24 ms.

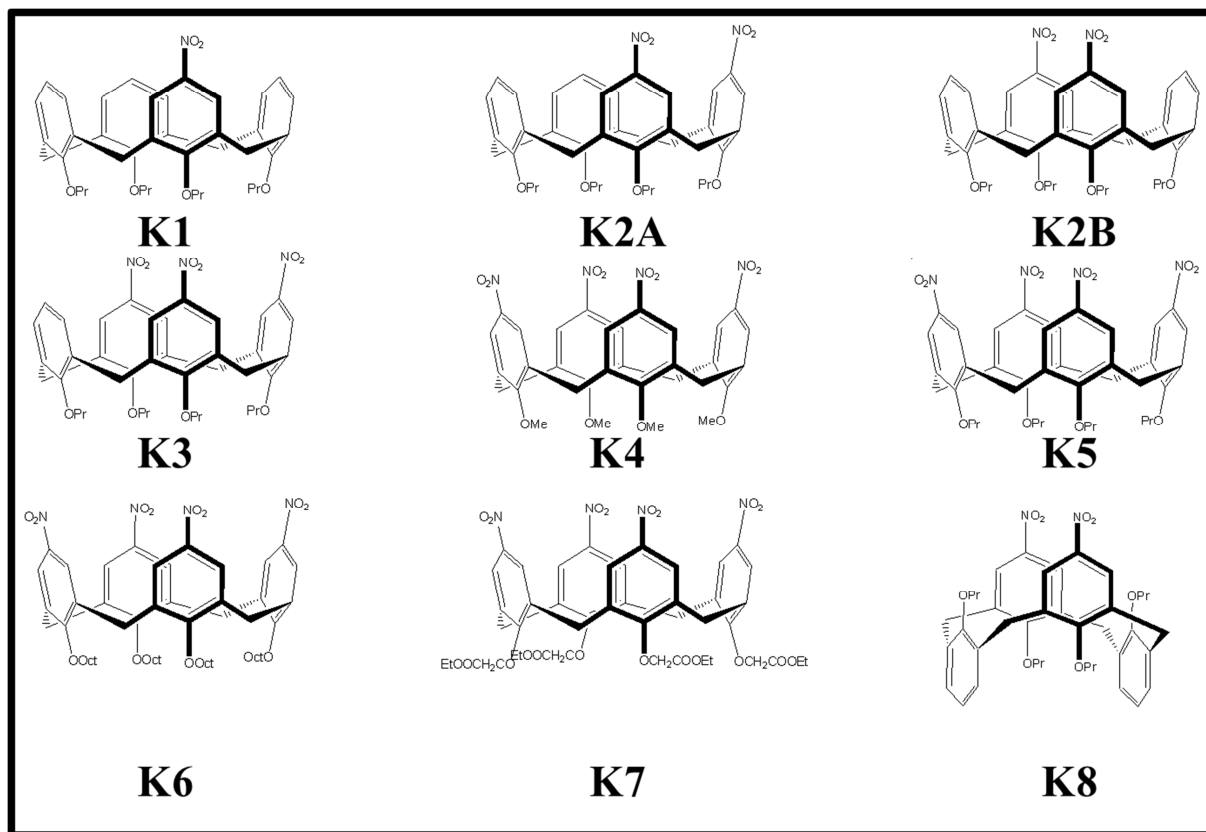
3.3 Komplexační experimenty

Běžná titrace analytu (nitrosloučeniny) činidlem začala v prostředí hexafluorofosforečnanu tetrabutylamonného (o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) coby referenčního elektrolytu, koncentrace analytu byla opět mezi $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Jako titrační činidla se při studiu komplexotvorných rovnováh kalixarenů s kationty osvědčily roztoky chloristanů, tetrafluoroboritanů nebo hexafluorofosforečnanů alkalických kovů, resp. jiných (rozpustných) anorganických solí v DMF (koncentrace klíčového kationtu byla typicky $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, v případě méně rozpustných solí kolem $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přičemž iontová síla roztoku činidla byla upravena na $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pomocí hexafluorofosforečnanu tetrabutylamonného). Relativní rozsah koncentrací studovaného iontu vzhledem ke kalixarenu se pohyboval cca od 0,01 do 1000. V limitních případech byly studované kalixareny změřeny v roztoku, který obsahoval pouze sůl vyšetřovaného iontu (o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Při studiu interakcí kalixarenů s anionty byly využity zejména tetraalkylamonné soli odvozené od různých aniontů a to opět ve formě roztoku v DMF (o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

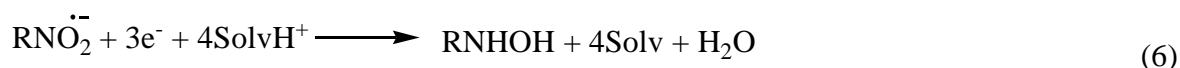
4. Výsledky a diskuse

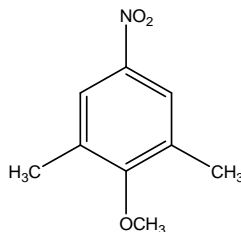


Obr. 5: Série studovaných kalix[4]arenů

4.1 Elektrochemie a spektroelektrochemie 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu

Uvedená sloučenina (Obr. 6) byla zvolena jako vhodný model, který představuje „čtvrtinu“ tetranitrokalix[4]arenu. Polarografická redukce v prostředí bezvodého DMF (studována v rámci bakalářské práce [119]) zahrnuje dva kroky: v prvním jednoelektronovém reverzibilním ději (5) vzniká stabilní radikálový anion, který je následně dále redukován (ireverzibilně) třemi elektrony za vzniku konečného produktu, kterým je příslušný *N*-substituovaný hydroxylamin (6). Protony potřebné pro tuto redukci jsou získány ze stop vlhkosti nebo vytržením z molekul rozpouštědla (označeny SolvH). Uvedený mechanismus je obecně přijímaný a v souladu s literaturou [131–133].





Obr. 6: Vzorec 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu

UV-Vis-ESR spektroelektrochemické měření této modelové nitrosloučeniny bylo provedeno kvůli možnosti porovnání a pro kalibraci analogických experimentů s polynitrokalix[4]areny. Na Obr. 7(a) je znázorněn cyklický voltamogram látky, na Obr. 7(b) je pak vynesena závislost relativních změn absorpce ΔA , počtu nepárových elektronů N_S a proteklého náboje Q na potenciálu. Z tohoto obrázku je patrné, že nárůst proudu (= prošlého náboje), změny absorpce při význačné vlnové délce (odpovídající maximu v diferenčním absorpčním spektru) i změny počtu nepárových elektronů zjištěné pomocí spektroskopie ESR spolu dobře korelují. Z toho plyne, že UV-Vis absorpční spektrum patří elektrochemicky generovanému radikálovému aniontu a že v systému kromě reverzibilní tvorby a zániku anionradikálu nitroskupiny nedochází k dalším konkurenčním procesům.

Obecně lze absolutní určení počtu elektronů potřebných na vytvoření jednoho nepárového elektronu („elektron/spin“) provést následujícím postupem:

a) kalibrací ESR spektrometru pomocí standardu se určí počet nepárových elektronů N_S

b) z prošlého náboje Q (integrací proudu) se zjistí počet elektronů N_Q , kde \mathcal{A} je Avogadrova konstanta, F je Faradayova konstanta (7)

$$N_Q = \mathcal{A} \cdot Q/F \quad (7)$$

c) počet elektronů na spin se vypočítá jako podíl počtu elektronů N_Q (zjištěného z náboje) a počtu nepárových elektronů N_S (zjištěného pomocí ESR) přímo (8) nebo jako podíl časových přírůstků (9) obou veličin (korektnější v případě, že je na začátku cyklické voltametrie nějaký „parazitní“ proud, ale nalezená závislost má velký „šum“)

$$\frac{el}{spin} = \frac{N_Q}{N_S} \quad (8)$$

$$\frac{el}{spin} = \frac{\frac{dN_Q}{dt}}{\frac{dN_S}{dt}} \quad (9)$$

Uvedený postup může být ale zatížen systematickou chybou vlivem

a) změny kvality rezonátoru ESR spektrometru při měření vzorku v elektrochemické cele oproti kalibraci;

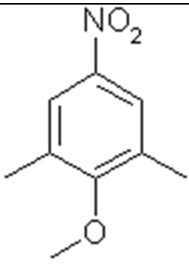
b) jiným rozložením radikálů v objemu;

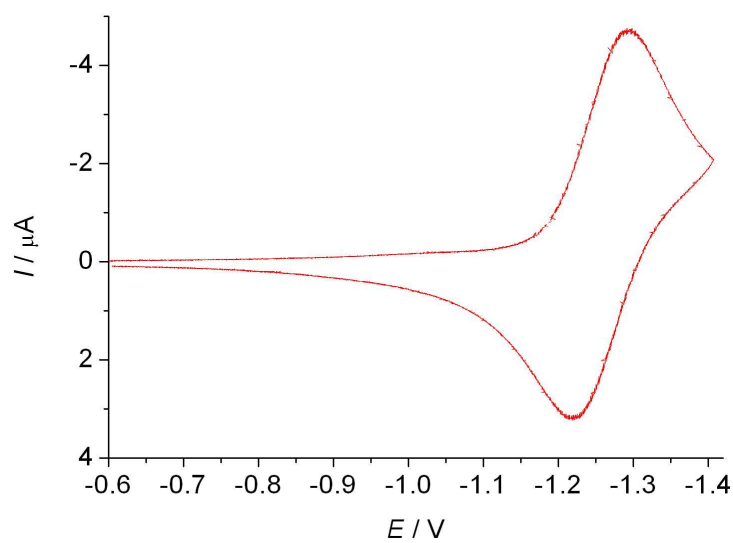
c) vliv má i tvar ESR spektra (šířka čar).

Proto byl jako standard (1 elektron/1 radikál) použit výsledek měření jednoduché nitrosloučeniny (tedy „monomeru“ neboli mononitrokalix[4]arenu **K1**) při potenciálu odpovídající redukci na první vlně, kde nelze předpokládat párování redukujících elektronů. Na Obr. 7(c) je vynesena závislost počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových elektronů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie. Lineární regresí vychází počet 1,28 elektronu na spin, rozdíl zjištěného a zřejmě správného (1 elektron na spin) výsledku je dán experimentální chybou.

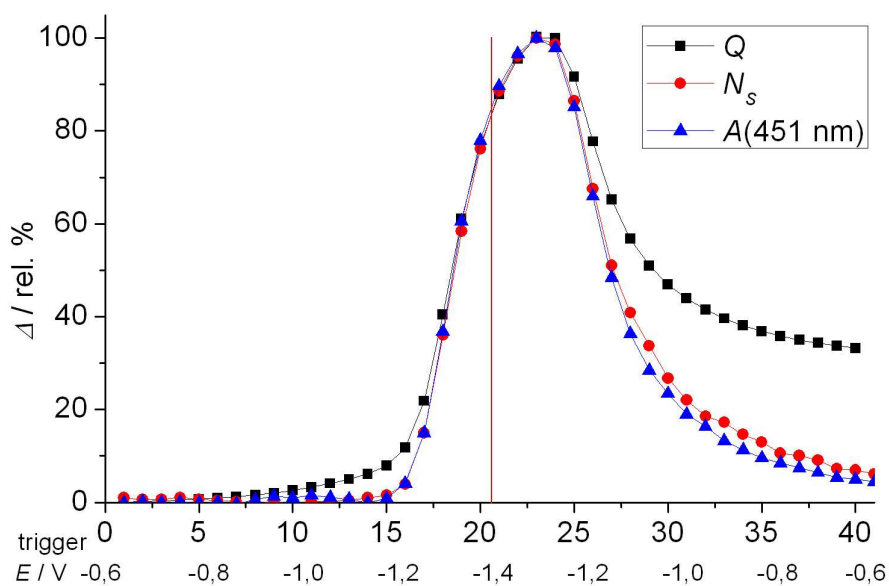
ESR spektrum radikálového aniontu má očekávanou strukturu, v níž je triplet pocházející od atomu dusíku štěpen dvěma atomy vodíku v *o*-polohách a šesti atomy vodíku v methylových skupinách, což potvrzuje uvedenou interpretaci (viz 7.2.1). V Tab. 1 jsou kromě základních elektrochemických parametrů uvedeny údaje týkající se ESR spekter: štěpící konstanty a , šířky čar LW nebo g -faktory.

Tab. 1: Spektroelektrochemie 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu

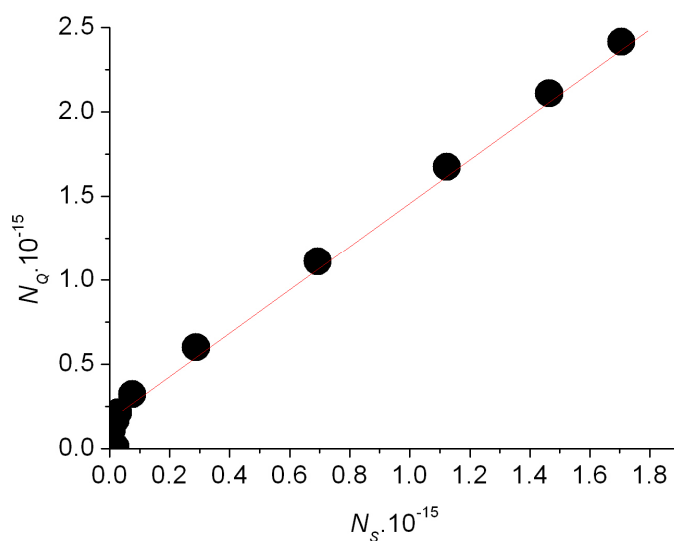
Vzorec	Elektrochemie			ESR				
	red. stupeň	E_{pc} / V	E_{pa} / V	E_{el} / V	vysvětlivka	a / G	LW / G	g
	1.	-1,30	-1,22	-1,20	1×N	10,34	0,11	2,00468
					2×H	3,39		
					6×H	1,06		



Obr. 7(a): Cyklická voltametrie 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu



Obr. 7(b): Závislost relativních změn prošlého náboje Q , počtu nepárových elektronů N_s a absorbance A při cyklické voltametii 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu (potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)

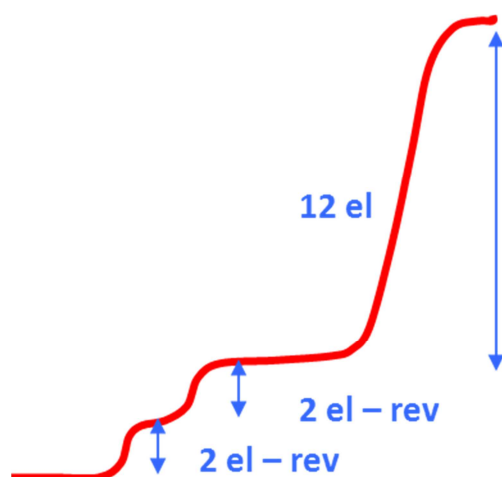


Obr. 7(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenou přímkou) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2 Elektrochemie a spektroelektrochemie základního typu polynitrokalix[4]arenů

4.2.1 Tetranitrokalix[4]areny. Elektrochemie a kvantově chemické výpočty

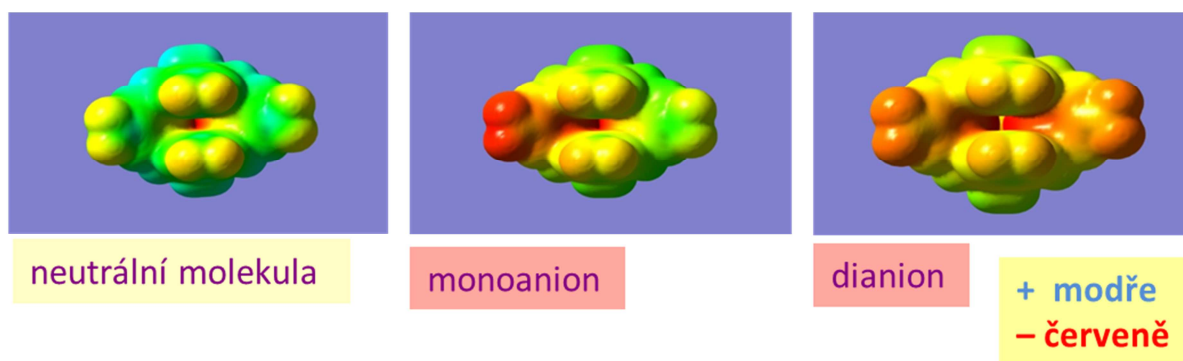
Polarografická redukce tetranitrokalix[4]arenů **K4–K7** probíhá ve třech viditelně potenciálově separovaných krocích (Obr. 8): první dva jsou dvouelektronové a reverzibilní, poslední ireverzibilní děj odpovídá velikostí limitního proudu dvanáctielektronové redukci.



Obr. 8: Schematické znázornění polarografické křivky při redukci tetranitrokalix[4]arenů **K4–K7**

Ze skutečnosti, že první čtyři elektrony, které redukují každou z přítomných nitroskupin za vzniku radikálových aniontů, jsou molekulou tetranitrokalix[4]arenu přijmuty při dvou různých potenciálech, jasně plyne elektrochemická neekvivalence dvou párů nitroskupin. Zároveň obě nitroskupiny v rámci jednoho páru vzájemně nekomunikují, což je zřejmé z jediného potenciálu jejich redukce (obě dvouelektronové reverzibilní vlny jsou ve skutečnosti dva a dva překrývající se jedoelektronové děje). Uvedená neekvivalence dokazuje, že tvar molekuly kalix[4]arenů nemůže být kalichovitý, tedy C_{4v} , ale je i v roztocích „zploštělý“ (pinched), což již bylo v krystalickém stavu prokázáno rentgenovou strukturní analýzou.

Co se týče otázky pořadí postupně redukováných nitroskupin, lze usoudit, že snáze se budou redukovat ty „odkloněné“ nitroskupiny, kde elektronová repulze hraje menší roli. Aby bylo možné potvrdit tuto úvahu, bylo třeba požádat o spolupráci kvantové chemiky. (Prof. A. Fry pro nás provedl kvantově chemické výpočty elektroneutrálního tetranitrokalix[4]arenu, monoaniontu a dianiontu metodou DFT, struktury byly optimalizovány na úrovni Hartree-Fock/6-31g+(d).) Z map elektrostatického potenciálu všech třech částic (Obr. 9) a znázornění rozložení HOMO a LUMO v dianiontu [119] plyne, že první dva elektrony redukují obě vzdálenější nitroskupiny a zbývající dva elektrony pak zbývající dvě nitroskupiny, jejichž vzdálenost je kratší [134].



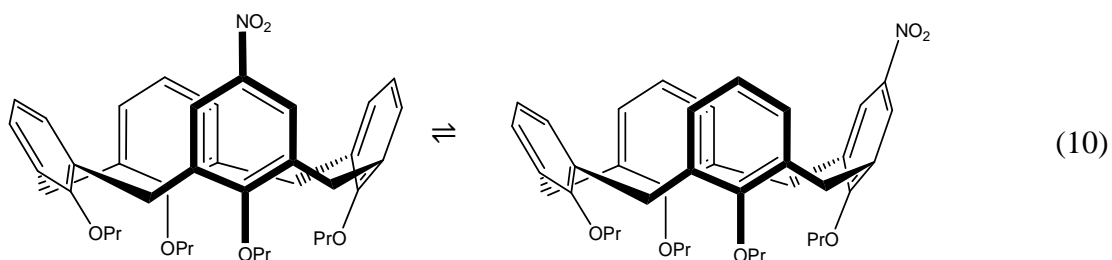
Obr. 9: Mapy elektrostatického potenciálu neutrálního kalix[4]arenu **K5**
(pohled ze strany horního kruhu)

4.2.2 Elektrochemie mono-, di-, tri- a tetranitrokalix[4]arenů

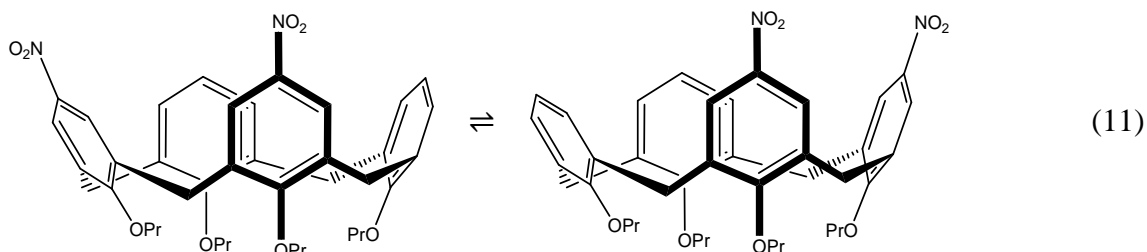
První z logické série polynitrokalix[4]arenů – mononitroderivát **K1** – se svým redukčním chováním značně podobá „monomerní“ modelové nitrosloučenině 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu: v jeho polarogramu dominují dvě vlny. První je reverzibilní a

výškou limitního proudu jednoelektronová, druhá je tříelektronová a ireverzibilní. Při bližším prozkoumání lze však první širokou vlnu pokládat za vlny dvě, které se málo liší půlvolnými potenciály.

Toto pozorování lze vysvětlit rozdílem v časové škále, v níž probíhá přenos elektronu a v níž probíhají dynamické změny konformace studované látky v roztoku (10). Z literatury je známo, že přechod od jedné k druhé „zploštělé“ struktuře kalix[4]arenu je poměrně pomalý (s rychlostními konstantami v řádu 10^2 s^{-1}) [5], zatímco přenos elektronu je o mnoho řádů rychlejší. Z hlediska redox děje se tedy molekuly kalixarenu jeví jako „zamrzlé“, takže polarografická odezva reflektuje okamžitou přítomnost obou forem ve statistickém zastoupení (tj. 1:1). A protože se obě formy energeticky liší (mají dva různé, i když blízké, redukční potenciály), pozorujeme jednu „dvojitou“ vlnu odpovídající svou výškou jednomu elektronu.

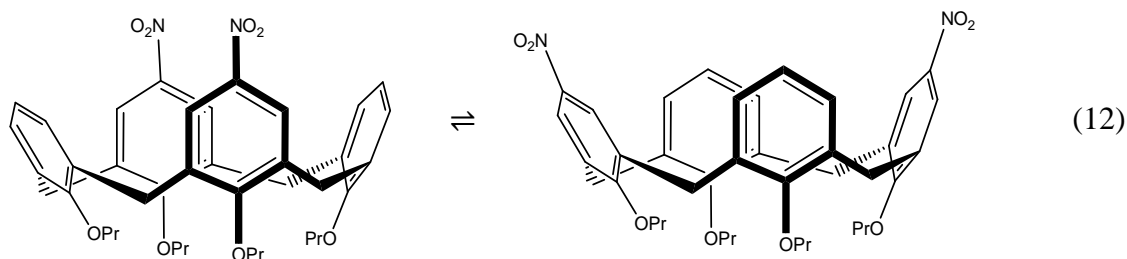


Dinitroderivát **K2A** se redukuje ve třech krocích: první dva jsou jednoelektronové a reverzibilní, třetí je šestielektronový ireverzibilní. Skutečnost, že přijetí prvních dvou elektronů nastává ve dvou potenciálově oddělených krocích, poukazuje opět na elektrochemickou neekvivalenci polohy nitroskupin na dvou sousedních benzenových jádrech. S analogií interpretace vlivu dynamických změn na pozorovanou odezvu u předchozího derivátu **K1** lze i zde uvažovat přeměny jedné „zploštělé“ formy na druhou (11), v tomto případě se ale v obou případech jedná o stereochemicky totožné částice.



Pokud jde o isomerní dinitroderivát **K2B**, lze jeho shodné polarografické chování s látkou **K2A** vysvětlit přítomností dvou forem (12), z nichž každá se redukuje najednou dvěma elektrony při odlišném potenciálu. Koncentrace libovolné formy je v každém

okamžiku poloviční vzhledem k analytické koncentraci látky, proto přispívá k pozorovanému limitnímu proudu polovinou, což se navenek projeví jako kdyby se jednalo o vlnu jedoelektronovou.



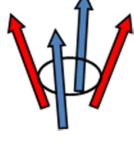

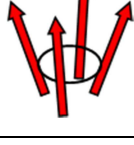


Trinitroderivát **K3** se redukuje ve třech stupních, přičemž první je dvoelektronový reverzibilní, druhý je jedoelektronový reverzibilní a třetí je devítielektronový ireverzibilní. Vysvětlení prvních dvou dějů pomocí přítomnosti dvou stereochemicky odlišných částic v roztoku je analogické jako u předchozích derivátů **K1** a **K2B**, též první vlna je široká a lze v ní vidět dvě téměř se překrývající vlny (každá o polovičním limitním proudu).

Tetranitroderivát **K5** (a také další tetranitrokalix[4]areny **K4**, **K6** a **K7**) se redukuje ve třech dějích: první dva jsou dvoelektronové reverzibilní, poslední široká vlna odpovídá dvanáctielektronové ireverzibilní redukci. První vlna je opět široká. Podobně jako u dinitroderivátu **K2A**, změny ve stereochemii nevedou k chemicky odlišným částicím [135].

Všechny multielektronové vlny látek **K2–K7** kolem -2.5 V (E_3) jsou široké a již blízko limitního katodického potenciálu (daného rozkladem samotného roztoku elektrolytu). Proto lze u nich dobře vyhodnotit pouze celkový limitní proud, ale, i když by bylo možné očekávat, že svojí strukturou budou odpovídat vlnám E_1 a E_2 , jejich případné rozdělení na dvě vlny s různým vzájemným poměrem není možné zodpovědně rozlišit.



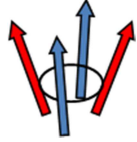
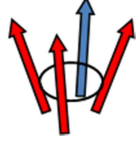

Tab. 2: Elektrochemická data polynitrokalix[4]arenů (počet nitroskupin a jejich uspořádání je naznačeno červenými šipkami)

Látka	Schéma	E_{1a} / V	E_{1b} / V	E_2 / V	E_{3a} / V	E_{3b} / V
K1		-1,27	-1,37	–	-2,40 široká vlna	
K2A		-1,24		-1,42	-2,50 široká vlna	
K2B		-1,25		-1,43	-2,43	-2,61
K3		-1,21	-1,29	-1,46	-2,50 široká vlna	
K5		-1,22 široká vlna		-1,48	-2,60 široká vlna	

4.2.3 Otázka radikálů - ESR spektroelektrochemie

Struktura ESR spekter všech nitroradikálů odvozených od polynitrokalix[4]arenů **K1**, **K2A**, **K2B**, **K3** a **K5** je kvalitativně stejná – triplet od dusíkového atomu je dále štěpen dvěma atomy vodíku v *o*-polohách a dalšími dvěma, které jsou součástí methylenových můstkových skupin (viz 7.2.2, Tab. 3). Důvodem neekvivalence obou atomů vodíku v skupinách $-\text{CH}_2-$ je bráněná rotace kolem jednoduché vazby. V ESR-spektru byl z každé této skupiny pozorován jen jeden signál (příslušející jednomu atomu vodíku).

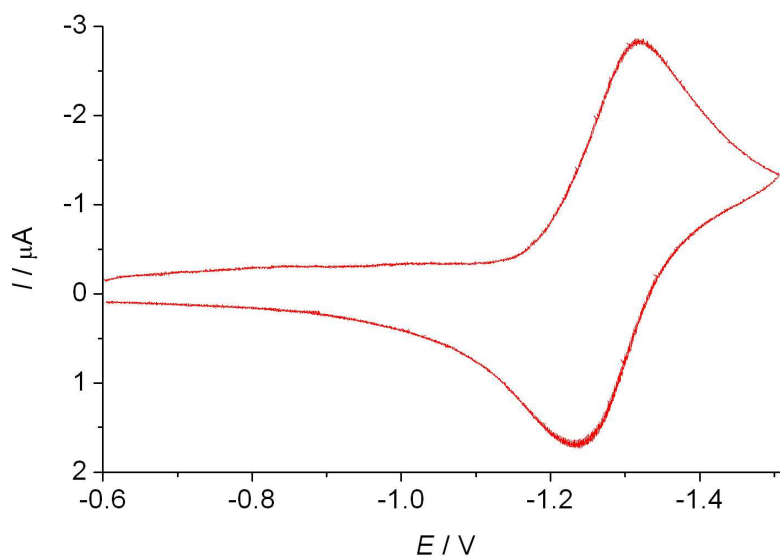
Tab. 3: Spektroelektrochemie polynitrokalix[4]arenů (počet nitro skupin a jejich uspořádání je naznačeno červenými šipkami)

Látka	Schéma	Elektrochemie			ESR				
		red. stupeň	E_{pc} / V	E_{pa} / V	E_{el} / V	vysvětlivka	a / G	LW / G	g
K1		1.	-1,32	-1,24	-1,30	1×N	10,4	0,78	2,00462
						2×H	3,4		
						2×H	1,04		
K2A		1.	-1,29	-1,19	-1,20	1×N	10,05	0,65	2,00458
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
		2.	-1,48	-1,35	-1,60	1×N	10,08	0,67	2,00458
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
K2B		1.	-1,29	-1,19	-1,25	1×N	10,4	0,64	2,00461
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
		2.	-1,45	-1,36	-1,60	1×N	10,4	0,62	2,00460
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
K3		1. + 2.	-1,31	-1,20	-1,25	1×N	9,9	0,65	2,00456
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
		3.	-1,56	-1,41	-1,70	1×N	9,9	0,71	2,00458
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
K5		1. + 2.	-1,27	-1,18	-1,30	1×N	9,8	0,96	2,00463
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		
		3. + 4.	-1,53	-1,45	-1,60	1×N	9,8	0,95	2,00464
						2×H	3,4		
						2×H	1,1		

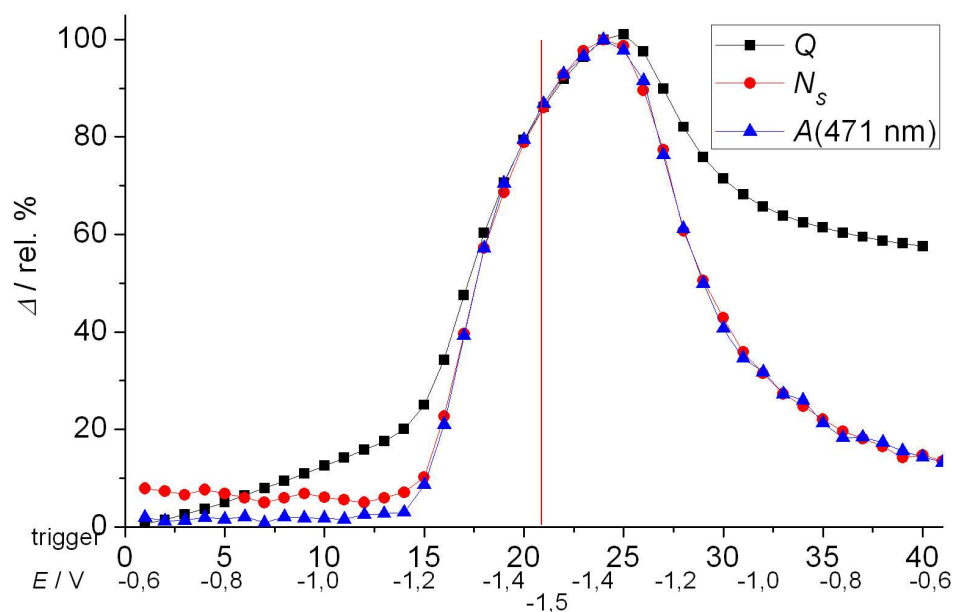
4.2.3.1 Mononitroderivát **K1**

Jak bylo již uvedeno (viz 4.1), výsledek spektroelektrochemického měření mononitroderivátu může být využit pro vyhodnocení počtu elektronů na spin u vyšších polynitroderivátů. Jeho použití jako standardu je ještě výhodnější než „monomerní“ modelové nitrosloučeniny, protože ESR spektrum látky **K1** má na rozdíl od „monomeru“ podobně široké čáry jako spektrum ostatních nitrokalixarenů, o kterých zde bude řeč. Tento faktor může hrát též roli při přesném vyhodnocení počtu elektronů na spin.

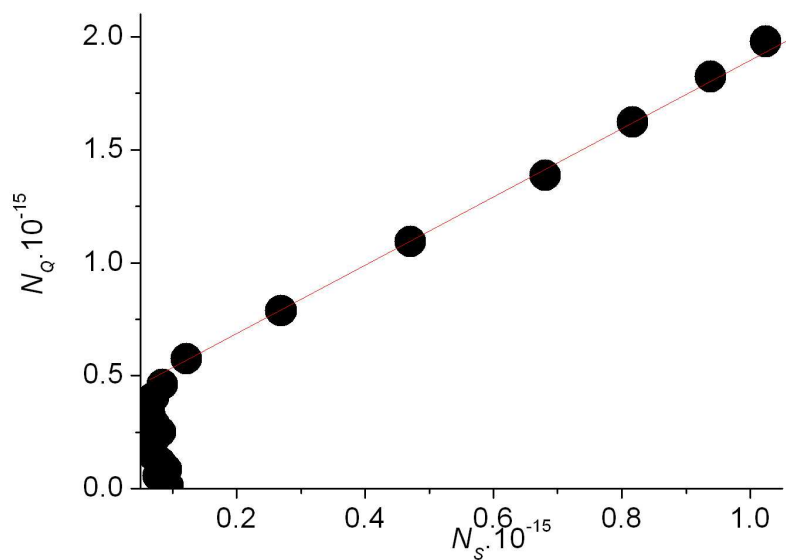
Na Obr. 10(a) je znázorněn cyklický voltamogram, na Obr. 10(b) je graf, který dokumentuje vzájemnou korelaci výsledků obou nezávislých spektroskopických metod pořízených během cyklické voltametrie. Na Obr. 10(c) je vynesena počet elektronů vypočítaný z náboje proti počtu nepárových spinů. Z této závislosti byl lineární regresí zjištěn počet 1,56 elektronu na spin. Tento výsledek lze považovat za 1 elektron na spin pro další deriváty. Zároveň je porovnáním s analogickým výsledkem pro „monomer“ (1,28 elektronu na spin) zřejmé, že na numerickou hodnotu této veličiny má vliv i tvar spektra a šířka čar.



Obr. 10(a): Cyklická voltametrie derivátu **K1**



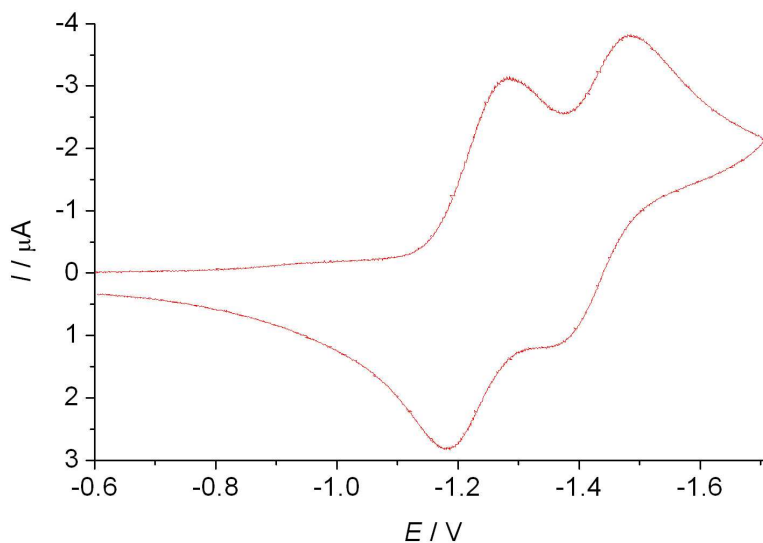
Obr. 10(b): Závislost relativních změn prošlého náboje Q , počtu nepárových elektronů N_s a absorbance A při cyklické voltametrii derivátu **K1** (potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)



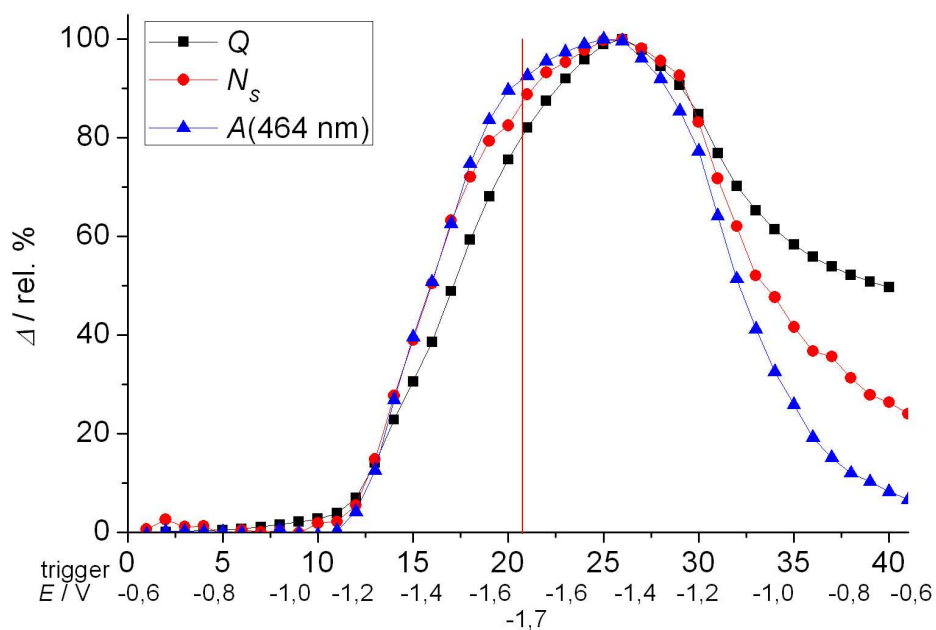
Obr. 10(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenou přímkou) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_s při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2.3.2 Dinitroderivát **K2A**

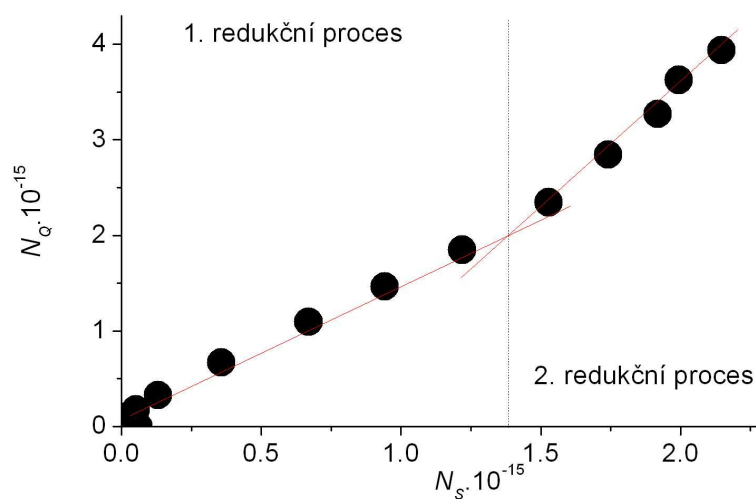
Série grafů dokumentující spektroelektrochemický experiment je uvedena na Obr. 11(a–c), z části záznamu cyklické voltametrie, která přísluší prvnímu redukčnímu ději, vychází počet 1,42 elektronu na spin (po přepočítání na standard **K1** 0,91), pro druhou část záznamu je tato hodnota 2,65 elektronu na spin (po přepočtu 1,70). Rozdíl mezi oběma hodnotami je přisuzován chemickým rozdílům mono- a biradikálu, které jsou navíc lokalizovány poměrně blízko od sebe na dvou sousedních aromatických jednotkách. Vznik dianiontu (se spárovanými elektrony) je velmi nepravděpodobný na základě vyšetření průběhu závislosti počtu elektronů (z prošlého náboje) na počtu nepárových spinů. Pokud by v systému docházelo k párování elektronů, musela by tato závislost v oblasti potenciálů, kdy se odehrává redukce do druhého stupně, přestat lineárně růst a vykazovat pokles. Taková situace ale nenastává – celkový počet spinů roste až do okamžiku obratu směru scanu. Lze tak konstatovat, že povaha produktu druhého elektrodového procesu je biradikálová.



Obr. 11(a): Cyklická voltametrie derivátu **K2A**



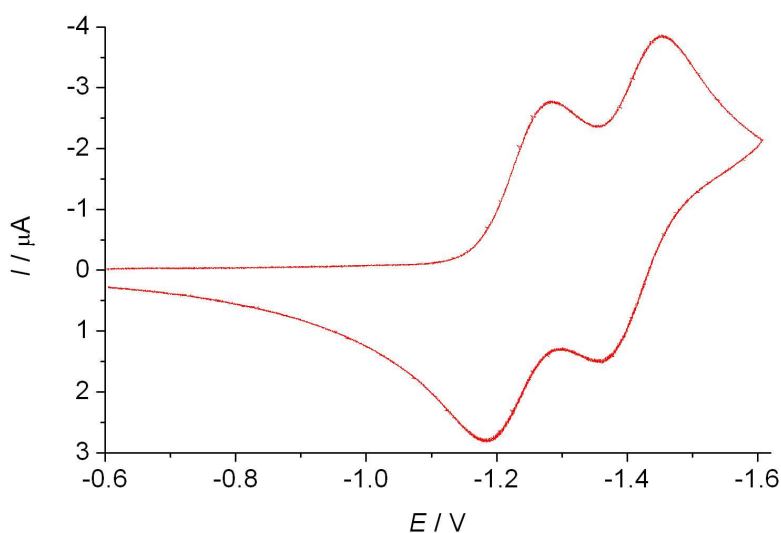
Obr. 11(b): Závislost relativních změn prošlého náboje, počtu nepárových elektronů a absorbance při cyklické voltametrii derivátu **K2A** (potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)



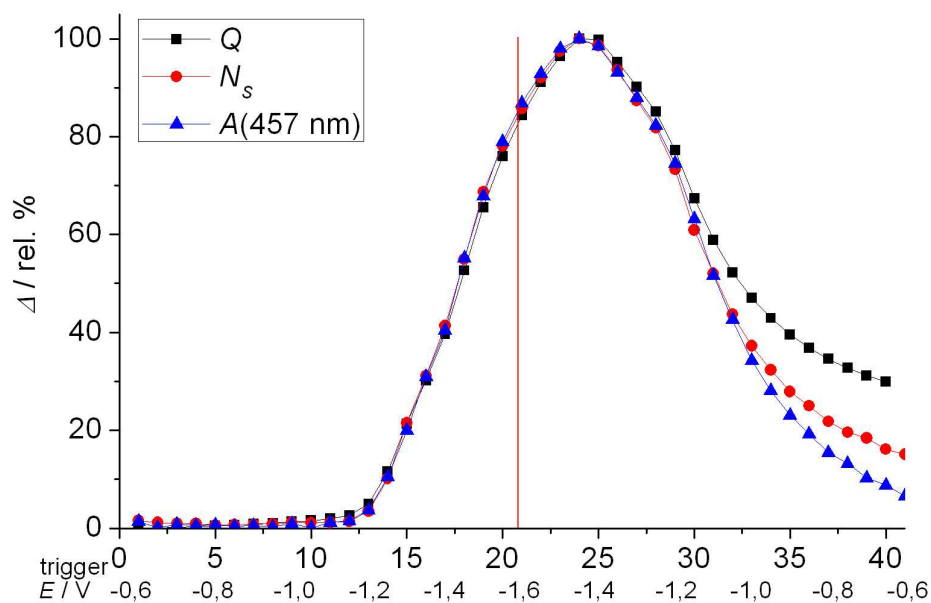
Obr. 11(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenými přímkami zvlášť pro každý redukční stupeň) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2.3.3 Dinitroderivát **K2B**

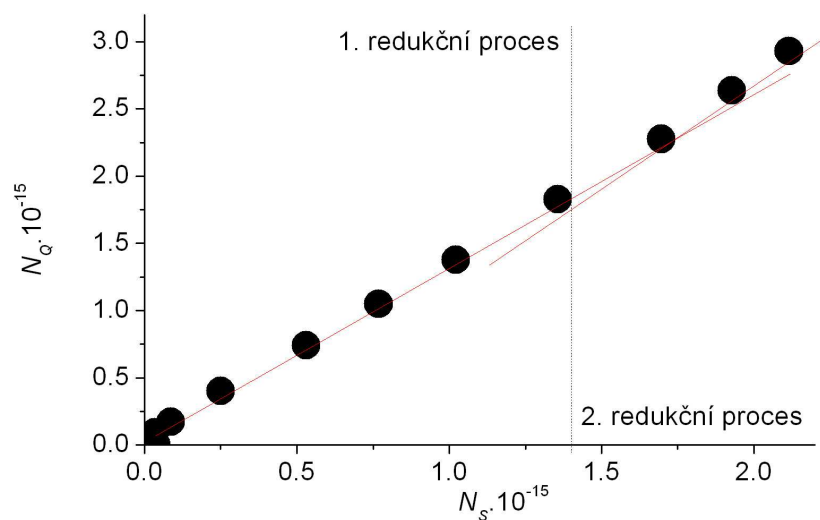
Série grafů dokumentující spektroeletrochemický experiment je ukázána na Obr. 12 (a–c), počet elektronů na spin v oblasti prvního redukčního děje je 1,29 (po vztažení na **K1** 0,82), v oblasti druhého redukčního kroku tato hodnota vzrůstá na 1,48 (po přepočtu 0,95). Rozdíl obou hodnot může být opět vysvětlen jen slabou interakcí obou nepárových elektronů ve vznikajícím biradikálu. Skutečnost, že tento rozdíl je menší než v případě předchozí látky **K2A**, poukazuje na menší ovlivňování obou elektronů lokalizovaných na nitroskupinách vázaných na protilehlá aromatická jádra.



Obr. 12(a): Cyklická voltametrie derivátu **K2B**



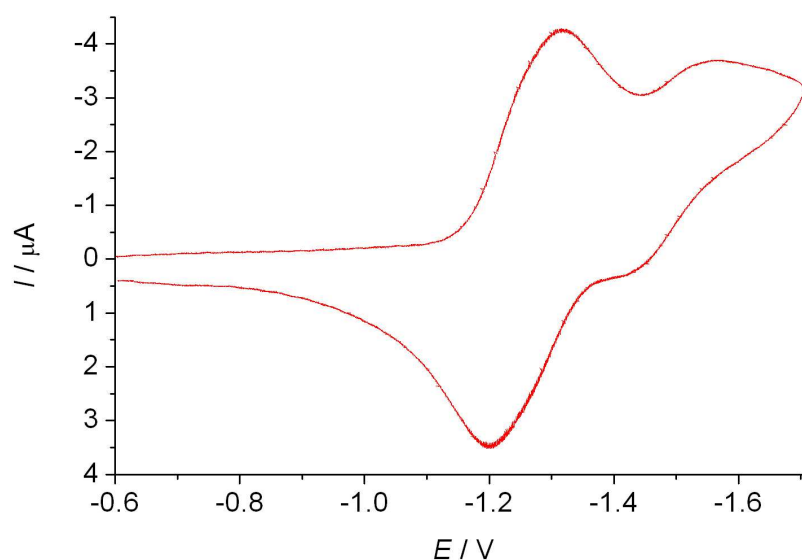
Obr. 12(b): Závislost relativních změn prošlého náboje, počtu nepárových elektronů a absorbance při cyklické voltametii derivátu **K2B** (potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)



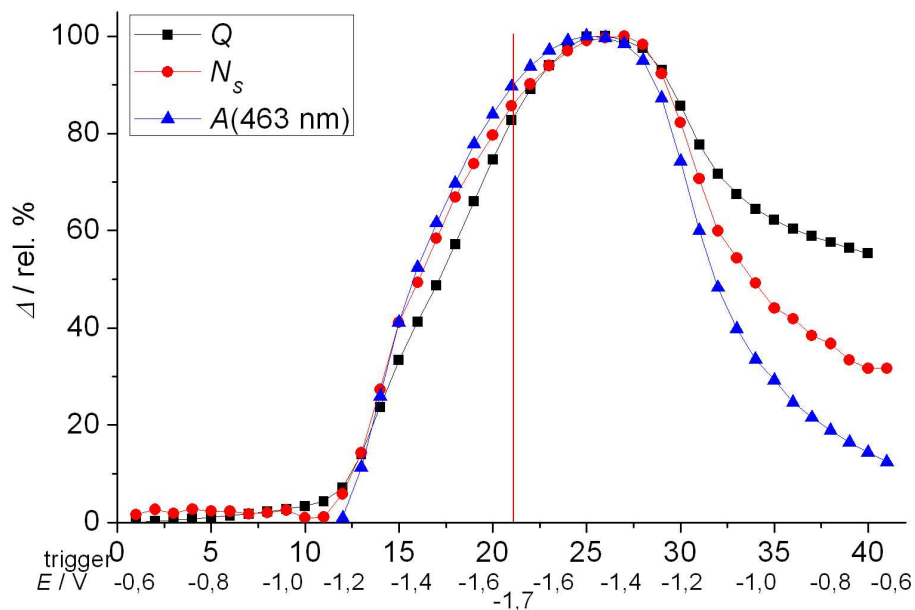
Obr. 12(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenými přímkami zvlášť pro každý redukční stupeň) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2.3.4 Trinitroderivát **K3**

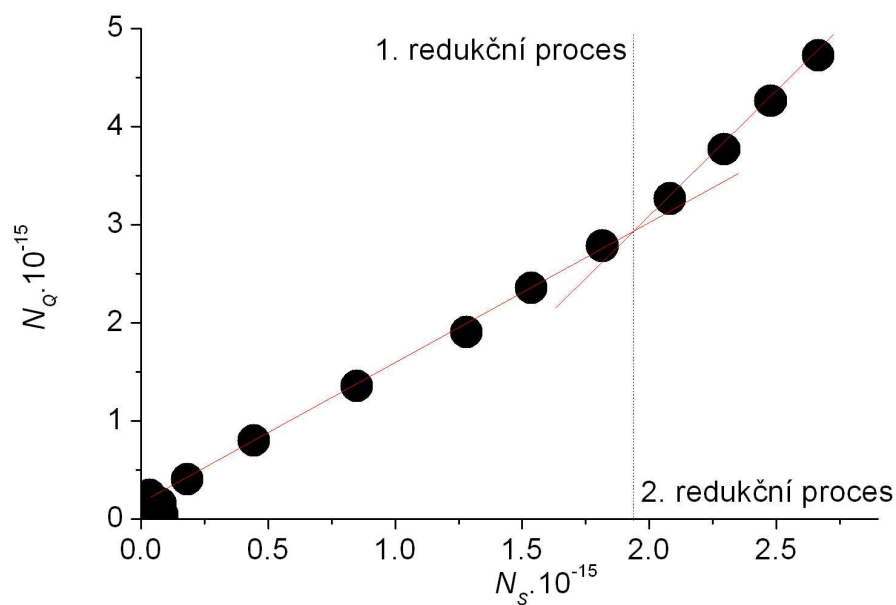
Na následujících obrázcích Obr. 13(a–c) je uvedena série grafů týkající se vzájemného srovnání zjištěných spektroskopických a elektrochemických výsledků. V oblasti prvního redukčního děje vychází počet elektronů na spin 1,42 (po kalibraci na standard **K1** 0,91), v oblasti druhého redukčního kroku 2,52 (po přepočtu 1,62). Opět je zřejmé, že po první dvouelektronové redukci se systém se dvěma nepárovými elektrony podobá případu, kdy byl dinitroderivát **K2B** zredukován do druhého stupně (oba nepárové elektrony jsou na nitroskupinách na protilehlých benzenových jádrech a neovlivňují se tolik), zatímco po druhé redukci třetím elektronem již dochází k viditelné interakci, což se projeví zvýšením počtu elektronů na spin. Produkt je triradikálový trianion.



Obr. 13(a): Cyklická voltametrie derivátu **K3**



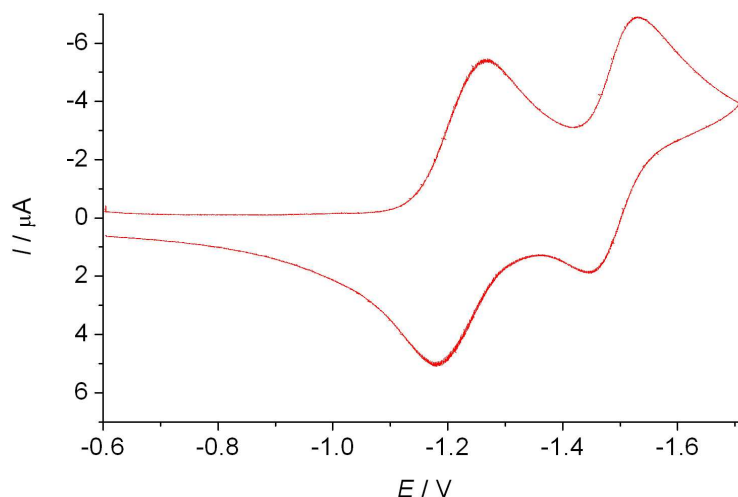
Obr. 13(b): Závislost relativních změn prošlého náboje, počtu nepárových elektronů a absorbance při cyklické voltametrii derivátu **K3** (potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)



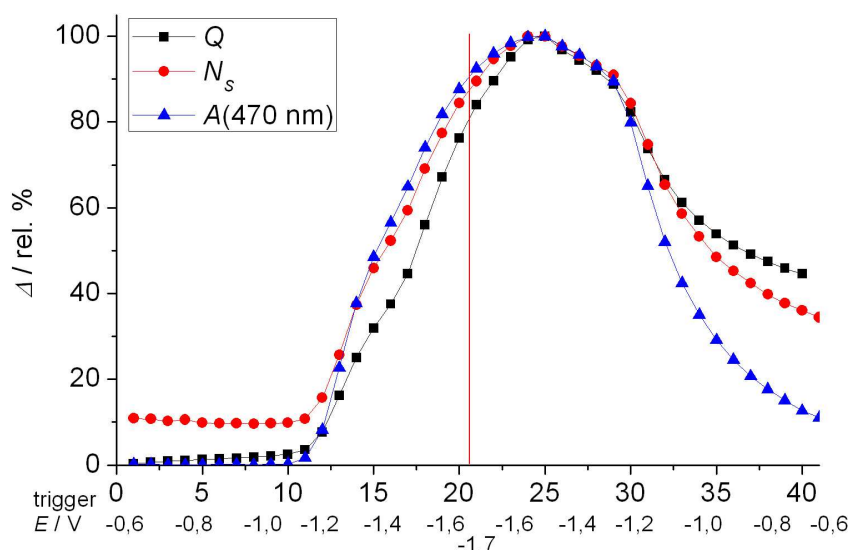
Obr. 13(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenými přímkami zvlášť pro každý redukční stupeň) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2.3.5 Tetranitroderivát **K5**

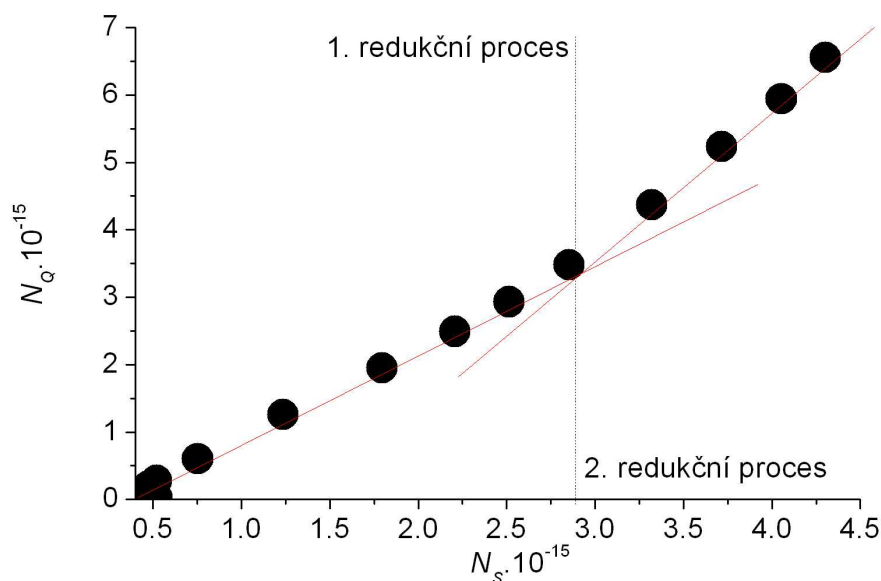
Na Obr. 14(a–c) jsou uvedeny grafy dokumentující spektroelektrochemický experiment, počet elektronů na spin v oblasti redukce prvními dvěma elektrony vychází 1,34 (po kalibraci na **K1** 0,86), v oblasti redukce dalšími dvěma elektrony 2,15 (po přepočtu 1,38). Uvedené hodnoty vystihují opět míru vzájemné interakce nepárových elektronů. Produktem obou dějů je tetraradikálový tetraanion.



Obr. 14(a): Cyklická voltametrie derivátu **K5**



Obr. 14(b): Závislost relativních změn prošlého náboje, počtu nepárových elektronů a absorbance při cyklické voltametii derivátu **K5**
(potenciál obratu je naznačen červenou svislou čarou)



Obr. 14(c): Lineární regrese (provedená pouze v rozsahu bodů naznačeném červenými přímkami zvlášť pro každý redukční stupeň) počtu elektronů N_Q vypočítaných z náboje na počtu nepárových spinů N_S při dopředném scanu cyklické voltametrie

4.2.4 Interpretace mechanismu redukce *cone*-tetranitrokalix[4]arenů

Na základě provedených elektrochemických (polarografických, voltametrických), spektroelektrochemických měření a kvantově chemických výpočtů lze formulovat mechanismus redukce typických *cone*-tetranitrokalix[4]arenů **K4–K7**:

- v prvním kroku dochází k reverzibilní dvouelektronové redukci neutrální molekuly za vzniku biradikálového dianiontu, který obsahuje lokalizované nepárové elektrony na nitroskupinách vázaných na protilehlá benzenová jádra;
- v druhém kroku je biradikálový dianion reverzibilně redukován dalšími dvěma elektrony za vzniku tetradikálového tetraaniontu, který obsahuje rovněž lokalizované nepárové elektrony na všech nitroskupinách. Je zřejmé (z kvantově chemických výpočtů i ESR spekter), že tvar této částice je otevřenější než v případě neutrální molekuly;

c) poslední redukce celkem dvanácti elektrony nastává mezi potenciály $-2,4$ až $-2,6$ V víceméně najednou, případné jednotlivé stupně na široké vlně nelze rozlišit. Produktem je příslušný tetrakis(*N*-hydroxylamino)derivát.

V molekule tetranitrokalix[4]arenů nejsou všechny čtyři nitroskupiny ekvivalentní. Tvoří dva rozdílné páry ekvivalentních, ale vzájemně nekomunikujících nitroskupin.

Z elektrochemických, spektroelektrochemických experimentů i kvantově chemických výpočtů jednoznačně vyplývá, že ani v roztoku nemohou mít molekuly kalixarenů „kalichovitou“ symetrii blízkou C_{4v} , ale že jsou „zploštělé“ se symetrií C_{2v} . To je v plném souladu s výsledky rentgenových struktur týkajících se krystalického stavu.

Uvedené výsledky jsou v současnosti publikovány [134–136].

4.3 Interakce tetranitrokalix[4]arenů s kationty alkalických kovů

Tetranitrokalix[4]areny vykazují změny v redukčním chování podle toho, jaké jsou v roztoku současně přítomny další kationty. Z provedených experimentů plyne, že nedochází k viditelným interakcím tetranitrokalix[4]arenů s tetraalkylamonnými kationty ($[\text{Me}_4\text{N}]^+$, $[\text{Et}_4\text{N}]^+$, $[\text{Pr}_4\text{N}]^+$, $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Hex}_4\text{N}]^+$, $[\text{Oct}_4\text{N}]^+$). Na druhé straně k viditelným interakcím dochází s kationtem $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ a se všemi kationty alkalických kovů a to zejména tehdy, je-li tetranitrokalix[4]aren přítomen ve stavu tetraradikálového tetraaniontu L^{4-} . Toto tvrzení vychází z pozorování, že při titraci kalixarenu solemi alkalických kovů se posouvá půlvalnový potenciál až druhé reverzibilní vlny $E_{1/2}$ (2) k méně záporným hodnotám, zatímco první vlna $E_{1/2}$ (1) (až na výjimky, kdy je titrační činidlo přidáno v extrémním nadbytku) zůstává na stejném potenciálu. Jelikož UV-Vis absorpční spektra čistého kalixarenu a jeho směsí se solemi alkalických kovů nevykazují odchylky od součtu spekter čistých složek, je zřejmé, že ke koordinaci nedochází v elektroneutrálním stavu L. Posun potenciálu $E_{1/2}$ k méně záporným hodnotám je nejspíš způsoben tvorbou komplexu alkalického kationtu s kalixaremem v redukovaném, tedy ve stavu (poly)aniontu (viz oddíl 1.1.2.4). Jde tedy zřejmě o elektrochemické generování ligandů *in situ*. To ale znamená, že koordinace alkalických kationtů probíhá výhradně na horním kruhu kalixarenu, což rozhodně není typické [16].

4.3.1 Teoretické předpoklady

Máme-li plně elektrochemicky reverzibilní systém, rozdíl hodnot redoxních potenciálů ligandu v nepřítomnosti komplexovaného iontu kovu $E_{1/2}^0$ a v jeho přítomnosti $E_{1/2}$ je úměrný logaritmu aktivity tohoto iontu. Pro různé systémy, resp. jejich stechiometrie platí

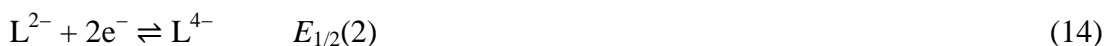
samozřejmě různé explicitní formulace. Z toho důvodu budou v následujících odstavcích popsány ty varianty, které jsou užitečné pro dále popisované systémy.

4.3.2 Systém s jedním komplexem

Jedná se nejjednodušší případ, kdy tetranitrokalix[4]aren L váže p iontů M^+ za vzniku odpovídajícího komplexu $[M_pL]^{p-4}$ až v redoxním stavu L^{4-} . Je zřejmé, že redoxní rovnováha



nebude ovlivněna, a tudíž se její potenciál $E_{1/2}(1)$ nezmění. Další děj však bude zahrnovat dvouelektronovou redoxní rovnováhu



a zároveň komplexotvornou rovnováhu (15)



Zavedeme-li úhrnnou konstantu stability β_{1p} definovanou jako (16)

$$\beta_{1p} = \frac{[M_pL^{p-4}]}{[M^+]^p[L^{4-}]}, \quad (16)$$

můžeme po dosazení a několika algebraických úpravách přeformulovat Nernstovu rovnici (17)

$$E_{1/2}(2) = E_{1/2}^0(2) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[L^{4-}]}{[L^{2-}]} \quad (17)$$

na tvar (18)

$$\frac{2}{0,059} (E_{1/2}(2) - E_{1/2}^0(2)) = -\log \frac{[M_pL^{p-4}]}{[L^{2-}]} + \log \beta_{1p} + p \log[M^+], \quad (18)$$

který je numericky platný při 25 °C.

Protože půlvolný potenciál $E_{1/2}$ je definován jako takový potenciál, kdy mají obě formy (redukováná i oxidovaná) stejnou aktivitu, první člen na pravé straně rovnice (18) tak odpadá. Vyneseme-li experimentálně nalezené posuny půlvolného potenciálu proti logaritmu koncentrace kationtu kovu, získáme v ideálním případě přímku, jejíž směrnice p je rovna

počtu koordinovaných kationtů kovu na jeden radikálový anion a úsek na svislé ose vypovídá o velikosti příslušné konstanty stability ($\log \beta_{p1}$).

Z definice [137–139] je zřejmé, že se do grafu mají dosazovat rovnovážné a nikoli analytické koncentrace iontu M^+ . Rovnovážné koncentrace M^+ lze teoreticky zjistit z polarografické křivky použitím Ilkovičovy rovnice (19), kde z je počet vyměněných elektronů při elektrodové reakci, D je difuzní koeficient elektroaktivní látky, m je průtoková rychlost rtuti a t je doba kapky

$$I_{lim} = 0,629zFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}[M^+] \quad (19)$$

porovnáním limitních proudů redukčních vln (20) kationtu alkalického kovu



u studovaného vzorku a u standardu (za předpokladu, že ostatní parametry měření zůstaly nezměněny). Úskalí tohoto postupu v našem případě tkví v tom, že zatímco roztok standardu obsahuje pouze např. draselné ionty (elektrodová reakce odpovídá výše uvedené), roztok studovaného vzorku obsahuje vedle volného K^+ ještě víc dalších částic, jejichž koncentrace, stechiometrie, rovnováhy, eventuálně reverzibilita odpovídajících redukčních dějů nejsou známy. Je pravděpodobné, že se difuzní koeficienty těchto forem budou výrazně lišit – zanedbání tohoto rozdílu by do vyhodnocení experimentu vneslo nepřesnosti. Proto byly ve všech grafech použity analytické koncentrace příslušného iontu alkalického kovu s vědomím, že výpovědní hodnotu mají až body, které přísluší větším nadbytkům titračního činidla oproti analytu (nitroslouchenině). V takové koncentraci lze předpokládat, že se analytická koncentrace M^+ od rovnovážné významně neliší.

4.3.3 Systém se dvěma komplexy

I v tomto případě je tetranitrokalix[4]aren v neutrální formě L neaktivní formou pro tvorbu komplexu. Redukované formy L^{2-} a L^{4-} se ale zúčastňují komplexotvorných rovnováh (21,22)



charakterizovaných příslušnými konstantami stability β_{1o} a β_{1p} definovanými jako (23,24)

$$\beta_{1o} = \frac{[M_o L^{o-2}]}{[M^+]^o [L^{2-}]} \quad (23)$$

a

$$\beta_{1p} = \frac{[M_p L^{p-4}]}{[M^+]^p [L^{4-}]} \quad (24)$$

V tomto případě je zřejmé, že při titraci kalixarenového systému ionty M^+ dochází k posunu obou potenciálů, prvního podle rovnice (25)

$$\frac{2}{0,059} (E_{1/2}(1) - E_{1/2}^0(1)) = \log \beta_{1o} + o \log[M^+] \quad (25)$$

a druhého podle analogické relace (26)

$$\frac{2}{0,059} (E_{1/2}(2) - E_{1/2}^0(2)) = \log \frac{\beta_{1p}}{\beta_{1o}} + (p - o) \log[M^+] \quad (26)$$

přičemž poměr obou konstant stability se označuje vžitým anglickým pojmem „binding enhancement“, protože tato číselná hodnota vyjadřuje poměr afinit nabitě a nenabitě formy (v tomto případě ligandu) k vazebnému partnerovi (tedy iontu M^+). Tento formalismus je zdůrazněn proto, že v klasickém přístupu je většina modelových systémů obrácených, tedy kation kovu se titruje ligandem.

Je zřejmé, že lze numericky vypočítat obě konstanty stability včetně hodnot stechiometrických a konstitučních koeficientů o , p . Dále je vidět, že ke změnám druhého potenciálu při přidávání iontu M^+ dochází pouze, pokud platí (27)

$$p - o \neq 0, \quad (27)$$

jinými slovy tehdy, když se mění konstituční koeficienty při přechodu od prvního komplexu k druhému.

Uvedený model zahrnující dva komplexy v předkládané práci nebyl při vyhodnocení použit, ale v některých případech (zejména při vyšších koncentracích titračního činidla) by za předpokladu, že by byl k dispozici dostatek experimentálních bodů, přinesl nové a přesnější výsledky.

4.3.4 Metodická poznámka

Při vyhodnocování experimentů uvedených v následujících odstavcích 4.3.5.1–5 byly vyhodnocovány posuny redukčního potenciálu proti logaritmu analytické koncentrace přidávaného iontu. Výběr bodů pro lineární regrese byl prováděn na základě zhodnocení koncentračních poměrů analyt : titrační činidlo, tj. v úvahu nebyly brány body, které se nacházely u příliš nízkých koncentrací iontu alkalického kovu (kvůli možnému velkému rozdílu mezi jeho analytickou a rovnovážnou koncentrací) nebo naopak příliš vysokých koncentrací, neboť v těchto případech byly pozorovány též posuny prvního redukčního potenciálu, což svědčí o možnosti komplexace ve stavu kalixarenu L^{2-} (viz teoretické modely 4.3.2–3).

Poněvadž difuzní koeficienty volného kalixarenu v libovolném redukčním stupni a příslušného komplexu s iontem alkalického kovu se pravděpodobně nebudou dramaticky lišit, lze předpokládat, že chybový příspěvek zanedbání jejich rozdílů nebude hrát při numerickém vyčíslení konstant stability velkou roli. Naopak by tomu bylo v případě, že by se vynášely podobné závislosti pro posuny potenciálu redukce kationtu alkalického kovu M^+/MHg_x . V této práci vliv koncentrace kalixarenu na posuny tohoto potenciálu nebyl vyhodnocen.

Veškeré konstanty stability, které byly vyhodnoceny, jsou konstantami koncentračními platnými pro teplotu 25 °C a iontovou sílu 0,1 mol.dm⁻³.

4.3.5 Přehled pozorovaných interakcí

4.3.5.1 Interakce s ionty Li^+

Při vyhodnocení části závislosti posunu potenciálů $E_{1/2}(2)$ v systémech obsahujících kalixaren **K5** a lithné soli se jako nejpravděpodobnější stechiometrie interakce L^{4-} s lithnými ionty jeví (28)



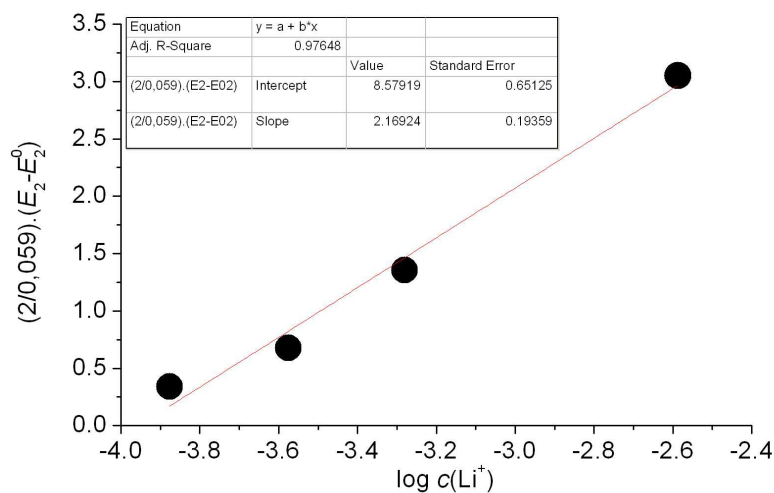
přičemž experimentálně zjištěné hodnoty konstanty stability (29,30) se liší podle typu použité soli:

$$\log \beta_{12} = 8,6 \pm 0,7 [Li[BF_4], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]; \quad (29)$$

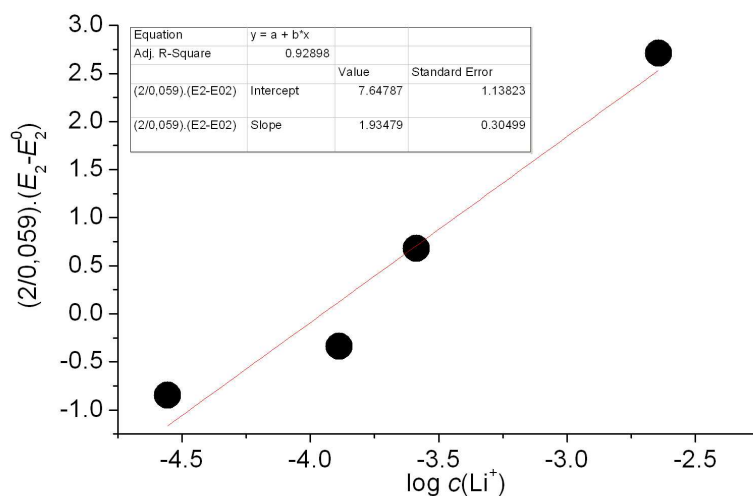
$$\log \beta_{12} = 7,6 \pm 1,1 [Li[PF_6], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]. \quad (30)$$

Rozdíl v jejich číselných hodnotách je zřejmě způsoben nedostatečným počtem experimentálních bodů (Obr. 15(a–b)) v požadované oblasti a možnými dalšími interakcemi,

které v použitém modelu nebyly zohledněny (jako např. možnost tvorby iontových párů mezi kationty a anionty titračního činidla, případně tvorba smíšených komplexů).



Obr. 15(a): Titrace kalixarenu **K5** solí Li[BF₄], $c(\mathbf{K5}) \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 15(b): Titrace kalixarenu **K5** solí Li[PF₆], $c(\mathbf{K5}) \approx 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

4.3.5.2 Interakce s ionty Na⁺

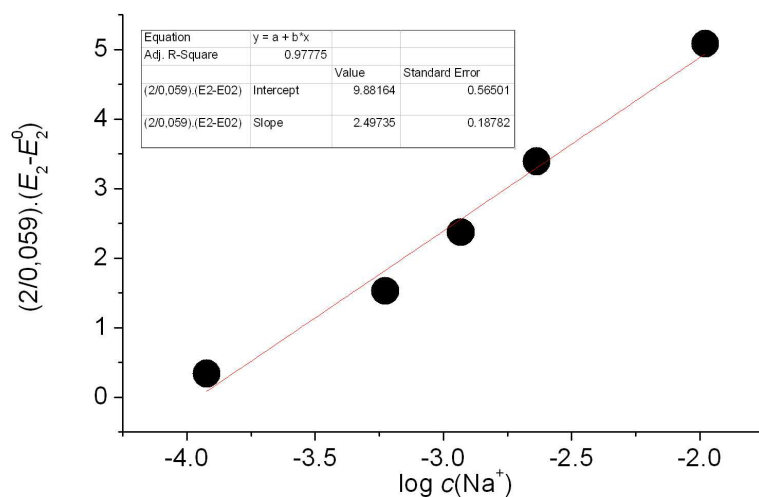
Sodné ionty podle výsledků následujících experimentů rovněž interagují s kalixarenem **K5** ve stechiometrickém poměru 2:1 (31)



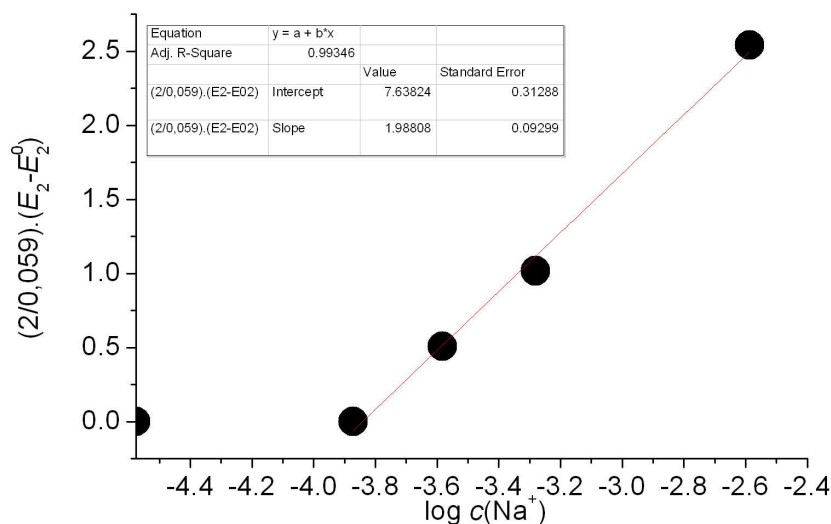
nalezené hodnoty konstant stability (32,33) se liší opět pro obě použité soli (Obr. 16(a–b)):

$$\log \beta_{12} = 9,8 \pm 0,6 [\text{Na}[\text{BF}_4], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]; \quad (32)$$

$$\log \beta_{12} = 7,6 \pm 0,3 [\text{Na}[\text{PF}_6], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]. \quad (33)$$



Obr. 16(a): Titrace kalixarenu **K5** solí $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $c(\text{K5}) \approx 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 16(b): Titrace kalixarenu **K5** solí $\text{Na}[\text{PF}_6]$, $c(\text{K5}) \approx 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

4.3.5.3 Interakce s ionty K^+

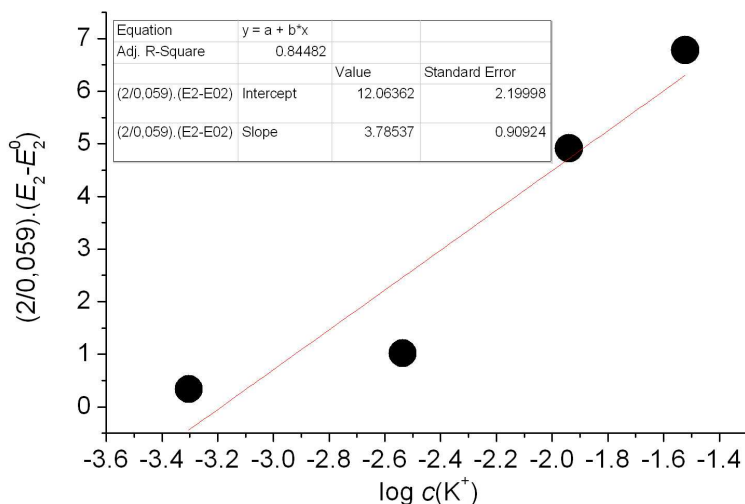
Kalixaren **K5** se účastní ve stavu tetraradikálového tetraaniontu L^{4-} komplexotvorné rovnováhy (34), v níž figurují čtyři kationty draselné



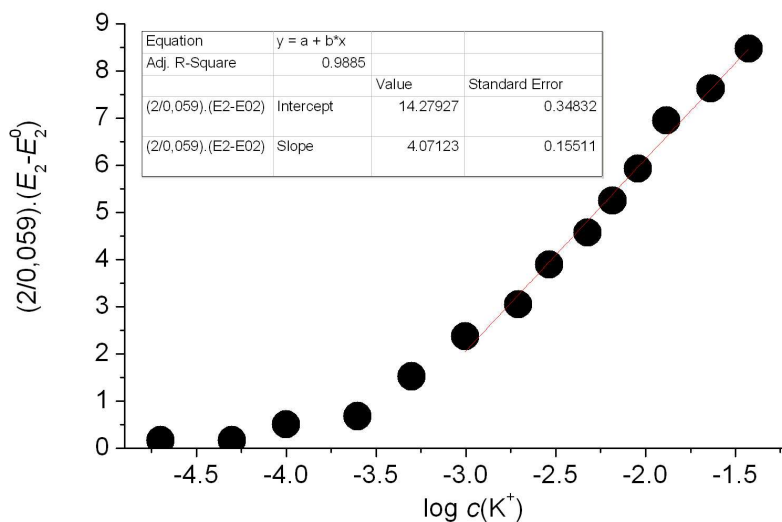
velikost konstanty stability (35,36) je závislá na typu použité soli (Obr. 17(a–b)):

$$\log \beta_{14} = 12 \pm 2 [\text{K}[\text{BF}_4], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]; \quad (35)$$

$$\log \beta_{14} = 14,3 \pm 0,3 [\text{K}[\text{PF}_6], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]. \quad (36)$$



Obr. 17(a): Titrace kalixarenu **K5** solí $\text{K}[\text{BF}_4]$, $c(\text{K5}) \approx 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 17(b): Titrace kalixarenu **K5** solí $\text{K}[\text{PF}_6]$, $c(\text{K5}) \approx 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$

Obdobné (kvalitativní i kvantitativní) komplexotvorné vlastnosti vykazuje i „esterový“ kalixaren **K7**, kde esterové funkce na dolním kruhu jsou známy svojí vyšší afinitou k alkalickým kationtům [16]. To opět svědčí o tom, že v tomto případě koordinace probíhá na horním kruhu. Předběžná data však neumožňují přesné vyhodnocení konstanty stability.

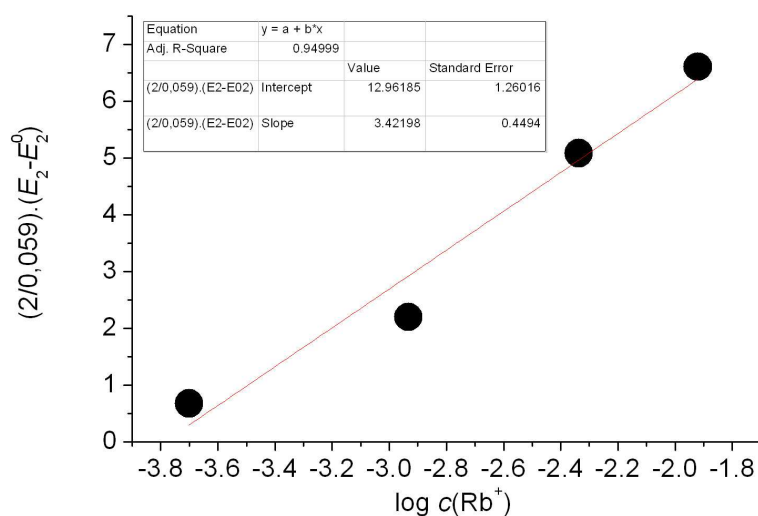
4.3.5.4 Interakce s ionty Rb^+

Z obdržených dat na základě modelu s jedním komplexem vychází jako nejpravděpodobnější výsledek rovnováha (37) s konstantami stability (38,39) – Obr. 18(a–b):

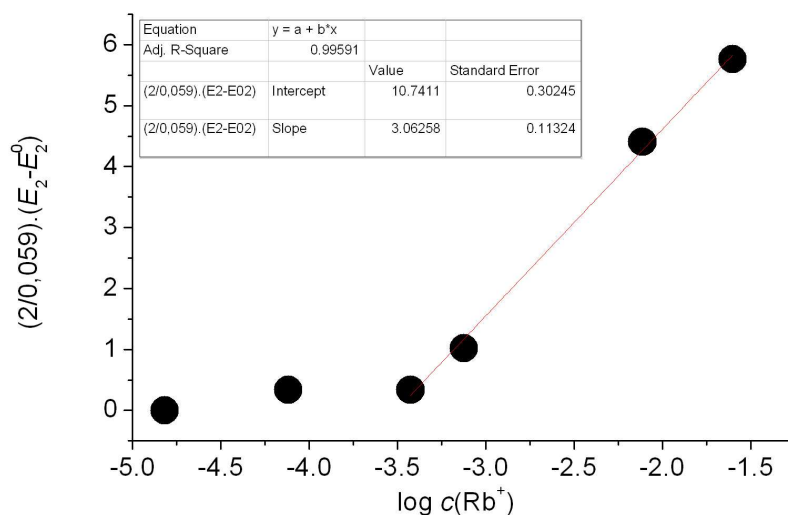


$$\log \beta_{13} = 13,0 \pm 1,3 [Rb[BF_4], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]; \quad (38)$$

$$\log \beta_{13} = 10,7 \pm 0,3 [RbClO_4, 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]. \quad (39)$$



Obr. 18(a): Titrace kalixarenu **K5** solí $Rb[BF_4]$, $c(\mathbf{K5}) \approx 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 18(b): Titrace kalixarenu **K5** solí $RbClO_4$, $c(\mathbf{K5}) \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

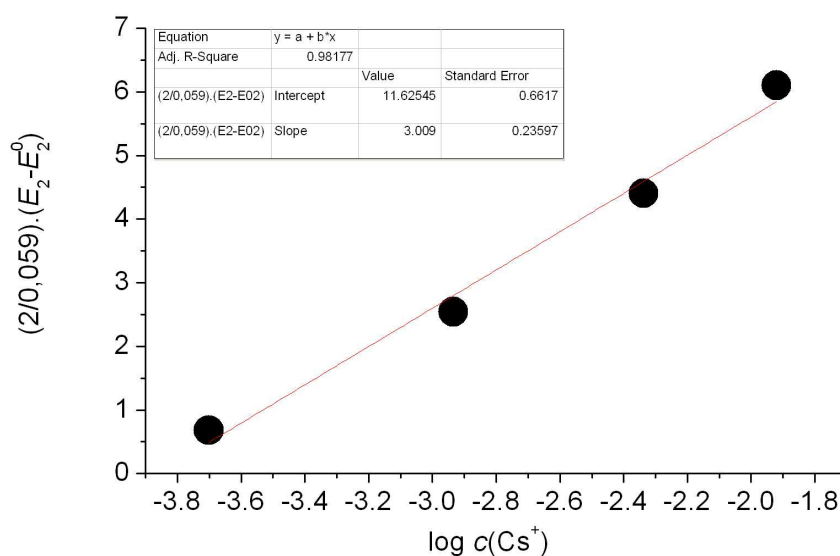
4.3.5.5 Interakce s ionty Cs^+

Z polarografických dat plynou následující rovnováhy (40,41) a konstanty stability (42,43) – Obr. 19(a–b):

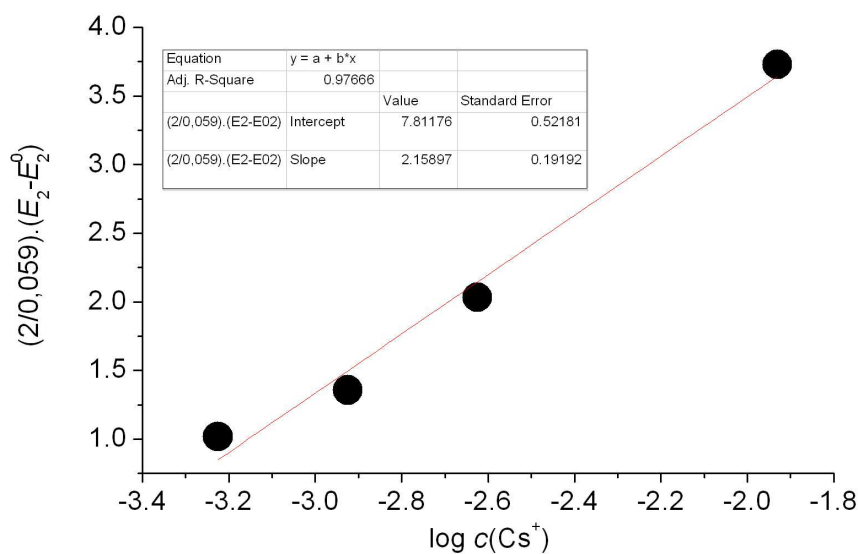


$$\log \beta_{13} = 11,6 \pm 0,7 [\text{Cs}[\text{BF}_4], 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]; \quad (42)$$

$$\log \beta_{12} = 7,8 \pm 0,5 [\text{CsClO}_4, 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}]. \quad (43)$$



Obr. 19(a): Titrace kalixarenu **K5** solí $\text{Cs}[\text{BF}_4]$, $c(\text{K5}) \approx 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 19(b): Titrace kalixarenu **K5** solí CsClO_4 , $c(\text{K5}) \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

4.3.6 Závěr studia komplexotvornosti

Zatímco studované polynitrované kalixareny ve své základní – neutrální podobě s kationty alkalických kovů neinteragují, na základě posunů elektrochemických potenciálů bylo objeveno, že ve své redukované podobě (jako radikálové anionty) se stávají ligandy schopnými kationty alkalických kovů komplexovat. Tato koordinace probíhá na horním kruhu, což je nezvyklé, a navíc ligandy jsou generovány *in situ*.

V Tab. 4 je uveden souhrn zjištěných rovnovážných dat pro systémy kalixarenu **K5** s jednotlivými kationty. Je patrné, že maximální pozorovaný počet p koordinovaných iontů kovu na jeden kalixarenový ligand je čtyři u draselného kationtu a že tato hodnota klesá směrem k lehčím (Li^+ , Na^+) i těžším homologům (Rb^+ , Cs^+) první skupiny periodického systému. Tento trend odpovídá přibližně i proudovým odezvám při redukci kationtů alkalických kovů vztaženým na jednotku koncentrace [138], což vyplývá z hodnot jejich difuzních koeficientů (viz Tab. 5, [140]). Zde je problém s neexistencí dat pro DMF. Data v Tab. 5 se týkají vodného prostředí, proto zřejmě korelace mezi nalezenými hodnotami p a Kiellandovým parametrem α (empiricky nalezený „efektivní průměr“ hydratovaného iontu) [141], případně hodnotami iontových poloměrů a příslušné vazebné délky mezi ionty a atomy kyslíku z okolních molekul vody [142] nevyhovují.

Tab. 4: Shrnutí komplexačních experimentů

Ion kovu	Stechiometrie komplexotvorné rovnováhy	Konstanta stability $\log \beta_{1p}$
Li^+	$2\text{Li}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Li}_2\text{L}]^{2-}$	$8,6 \pm 0,7$ ($\text{Li}[\text{BF}_4]$)
		$7,6 \pm 1,1$ ($\text{Li}[\text{PF}_6]$)
Na^+	$2\text{Na}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Na}_2\text{L}]^{2-}$	$9,8 \pm 0,6$ ($\text{Na}[\text{BF}_4]$)
		$7,6 \pm 0,3$ ($\text{Na}[\text{PF}_6]$)
K^+	$4\text{K}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{K}_4\text{L}]$	12 ± 2 ($\text{K}[\text{BF}_4]$)
		$14,3 \pm 0,3$ ($\text{K}[\text{PF}_6]$)
Rb^+	$3\text{Rb}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Rb}_3\text{L}]^-$	$13,0 \pm 1,3$ ($\text{Rb}[\text{BF}_4]$)
		$10,7 \pm 0,3$ (RbClO_4)
Cs^+	$3\text{Cs}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Cs}_3\text{L}]^-$	$11,6 \pm 0,7$ ($\text{Cs}[\text{BF}_4]$)
	$2\text{Cs}^+ + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Cs}_2\text{L}]^{2-}$	$7,8 \pm 0,5$ (CsClO_4)

Tab. 5: Údaje o kationtech z literatury za účelem hledání případné korelace

Ion	$10^5 D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [140]	a / nm [141]	Iontové poloměry ve vodných roztocích [142]		
			KČ ^{*)}	r / nm	$d_{\text{M-O}} / \text{nm}$
Li^+	1,03	0,6	4	0,061	0,195
			6	0,076	0,210
Na^+	1,33	0,4 až 0,45	6	0,109	0,243
K^+	1,95	0,3	8	0,150	0,284
Rb^+	2,07	0,25	8	0,163	0,297
Cs^+	2,06	0,25	12	0,191	0,325

^{*)} Počet koordinovaných molekul vody.

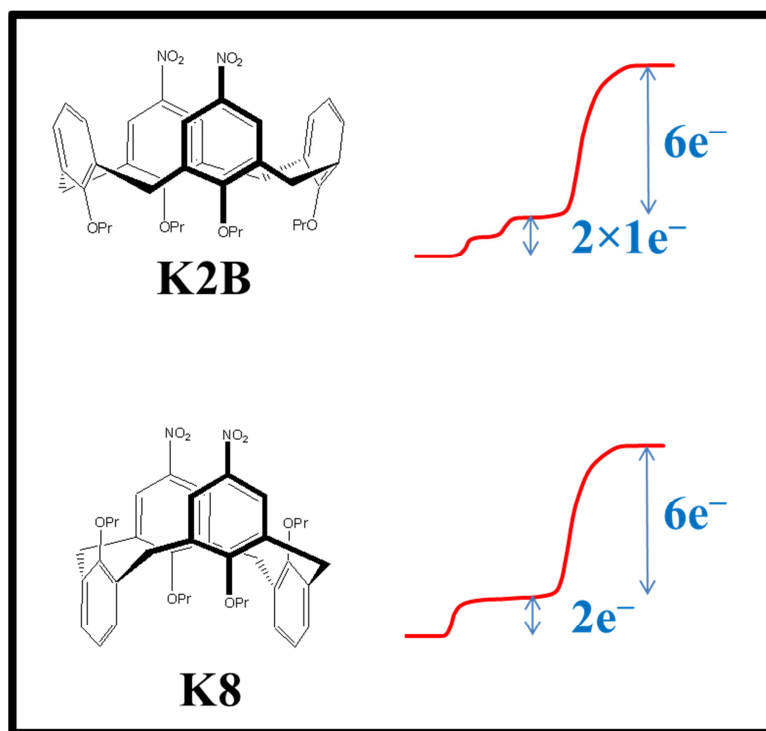
Vzhledem k tomu, že posuny redukčního potenciálu kationtů alkalického kovu k zápornějším hodnotám nebyly pozorovány, jedná se ve všech zmíněných případech spíše o kineticky labilní komplexy. O jejich struktuře zatím není nic známo, pro potvrzení výsledků bude nutno provést *in-situ* UV-Vis spektroeletrochemická měření, případně pořídit rentgenovou strukturu, pokud se podaří připravit a úspěšně izolovat komplexy v podobě monokrystalů. Na těchto problémech se dále pracuje.

4.4 Interakce tetranitrokalix[4]arenů s anionty

Tetranitrokalix[4]aren **K5** (v elektroneutrální ani libovolné redukované podobě) v roztoku zjevně neinteraguje s anionty $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, ClO_4^- a pravděpodobně ani SCN^- (ve směsi s roztokem KSCN byly pozorovány změny příznačné pouze pro ionty K^+). V systémech obsahujících ionty $[\text{BPh}_4]^-$ dochází k menším posunům potenciálů. Zásadní změny v polarografickém chování kalixarenu **K5** byly zaznamenány v přítomnosti halogenidových iontů Cl^- , Br^- a I^- . Zde přecházejí první dva redukční děje v jednu vlnu, posouvají se ke kladnějším potenciálům a v některých případech třetí vlna mizí. Dosud nebyly provedeny žádné kvantitativní experimenty, problém bude blíže studován v budoucnu.

4.5 Stereoelektrochemický důkaz rigidity

Z hlediska hledání souvislostí mezi elektrochemickou (polarografickou) odezvou a stereochemickým uspořádáním se ukázal jako velmi názorný a poučný příklad dvou isomerních dinitrokalix[4]arenů, které se liší konformací. Zatímco *cone*-kalix[4]aren **K2B** (o němž již byla řeč – viz 4.2.2) je redukován ve třech krocích (poměry limitních proudů 1:1:6), *1,3-alt*-derivát **K8** pouze ve dvou krocích (poměr limitních proudů 2:6) (Obr. 20, Tab. 6). Jelikož látka **K2B** v roztoku podléhá dynamickým stereochemickým změnám, které vedou k ustavení statistického zastoupení obou stereochemicky neekvivalentních forem, lze při jednoelektronové reverzibilní redukci každé z obou nitroskupin pozorovat dva odlišné signály. V případě derivátu **K8** dochází rovnou k dvouelektronovému redukčnímu ději, tzn. obě nitroskupiny v redukované částici jsou si ekvivalentní. Z toho plyne, že tato látka je nutně v roztoku přítomna pouze v jedné stereochemické formě. To je v souladu s obecně známou informací, že *1,3-alt*-konformery kalix[4]arenů na rozdíl od příslušných *cone*-konformerů v roztocích „nepulzují“. I zde se ukazuje, že elektrochemie může hrát roli další nezávislé metody při objasňování stereochemického uspořádání složitých molekul nesoucích elektrochemickou sondu ve vhodné poloze.

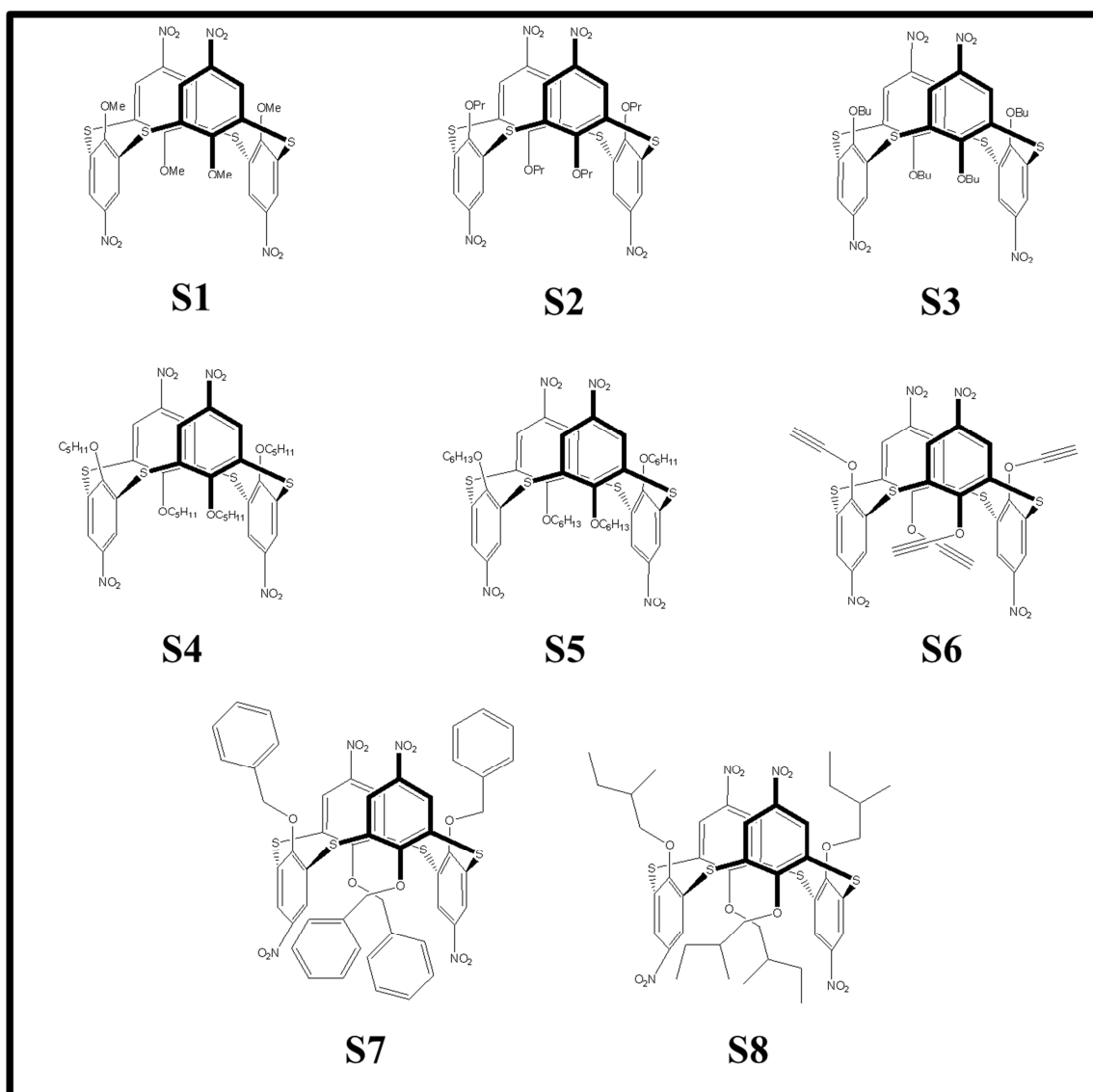


Obr. 20: Rozdíly mezi deriváty **K2B** a **K8**

Tab. 6: Elektrochemie derivátů **K2B** a **K8**

Látka	E_1 / V	E_2 / V	E_3 / V	Poměr výšek vln $E_1:E_2:E_3$
K2B	-1,25	-1,43	-2,53 široká vlna	1:1:6
K8	-1,29	—	-2,21 široká vlna	2:0:6

4.6 Základní elektrochemie *p*-nitrothiakalix[4]arenů



Obr. 21: Přehled studovaných tetranitrothiakalix[4]arenů

Polarografická redukce nově připravené serie *1,3-alt*-tetranitrothiakalix[4]arenů **S1–S6** a **S8** je obdobná *cone*-tetranitrokali[4]arenovým analogům **K4–K7**: zahrnuje tři redukční děje, první dva reverzibilní a dvouelektronové a třetí široká vlna odpovídá dvanáctielektronové redukci. (Derivát **S8** má třetí děj rozdělen do dvou protáhlých vln: $E_{3A} = -1,79$ V a $E_{3B} = -2,27$ V, poměr výšek limitních proudů je cca 4:8.) Separace prvních dvou procesů (kolem 200 mV) je zhruba stejná jako v případě již jmenovaných *cone*-tetranitrokali[4]arenů, oba děje jsou však posunuty o cca 300 mV ke kladnějším potenciálům. Interpretace těchto dat je tedy analogická předchozí serii **K4–K7**: i zde se jedná o postupnou redukci dvou rozdílných párů vzájemně neinteragujících nitroskupin za vzniku stabilního tetraanion tetradikálu, který se pak při zápornějších potenciálech redukuje na příslušný *N*-hydroxylaminoderivát. V Tab. 7 je uveden přehled jejich půlvolnových potenciálů. Posun o 300 mV ke kladnějším potenciálům může být způsoben jak záměnou methylenových můstků za sirné, tak i rozdílnou konformací. Tento poslední aspekt bude předmětem dalšího zkoumání, jakmile se podaří připravit příslušné srovnávací deriváty.

Tab. 7: Elektrochemie studovaných *1,3-alt*-tetranitrothiakalix[4]arenů

Látka	Horní kruh	E_1 / V	E_2 / V	E_3 / V	Poměry výšek vln $E_1:E_2:E_3$
S1	4× –OCH ₃	–0,95	–1,13	–2,18 široká vlna	2:2:12
S2	4× –OC ₃ H ₇	–0,96 ^{*)}	–1,15 ^{*)}	–2,33 široká vlna	2:2:12
S3	4× –OC ₄ H ₉	–1,00	–1,18	–2,37 široká vlna	2:2:12
S4	4× –OC ₅ H ₁₁	–1,01	–1,19	–2,41 široká vlna	2:2:12
S5	4× –OC ₆ H ₁₃	–1,00	–1,20	–2,39 široká vlna	2:2:12
S6	4× –OC≡CH	–0,98	–1,14	–2,25 široká vlna	2:2:12
S7	4× –OCH ₂ C ₆ H ₅	–1,03	–1,22	– ^{**))}	2:2:(4:8) ^{**))}
S8	4× –OCH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	–0,98	–1,19	–2,18 široká vlna	2:2:12

Pozn.: ^{*)} Špatně rozlišené vlny. ^{**))} Třetí děj je rozdělen na dva potenciálově oddělené kroky.

5. Shrnutí

V diplomové práci byl pomocí polarografie a dalších voltametrických metod objasněn redukční mechanismus *cone*-tetranitrokalix[4]arenů a příslušných mono-, di- a trinitroderivátů včetně spinového stavu radikálových meziproduktů. Z hlediska chemického vzorce by tyto molekuly měly obsahovat jednu až čtyři rovnocenné nitroskupiny, které jsou současně redukovatelnými centry, jejichž vzájemné elektronové interakce a s tím související pořadí redukce bylo jedním z prvních motivací pro tuto studii. Interpretací elektrochemických dat se ale prokázalo, že v roztoku tyto molekuly obsahují dva páry rozdílných a vzájemně elektronově nekomunikujících nitroskupin. Důvodem rozdílných redukčních potenciálů tedy musí být neekvivalentní stereochemické uspořádání redox center, což je v souladu s již dříve zjištěným „smáčklym“ (pinched) tvarem molekul z krystalové struktury.

Kombinací elektrochemie a kvantově chemických výpočtů bylo určeno pořadí redukce jednotlivých nitroskupin, pomocí *in-situ* UV-vis / ESR spektroeletrochemických experimentů bylo zjištěno, že produktem postupné redukce až čtyřmi elektrony je příslušný mono-, di-, tri, resp. tetradikálový mono-, di-, tri, resp. tetraanion, který dále podléhá až dvanáctielektronové redukci na předpokládaný *N*-hydroxylaminoderivát. Analogická elektrochemická odezva byla pozorována i u řady *1,3-alt*-tetranitrothiakalix[4]arenů.

Pozoruhodným zjištěním bylo, že tetranitrokalixareny, které ve své základní – elektroneutrální formě neinteragují s kationty alkalických kovů, ve své redukované podobě mohou sloužit jako ligandy. Z literatury je známo, že některé kalixareny s elektron donorní substitucí na horním kruhu koordinují svými kyslíkovými atomy na dolním kruhu některé alkalické kovy. Oproti těmto předpokladům se ukázalo, že v tomto případě je do koordinace zapojen horní kruh, resp. redukované nitroskupiny. Byly proto popsány nejdůležitější komplexotvorné rovnováhy s kationty alkalických kovů, kterých se *cone*-tetranitrokalix[4]aren zúčastňuje ve stavu tetradikálového tetraaniontu, a odvozeny jejich vyhodnocovací modely. Povaha koordinační vazby je zřejmě elektrostatická, vzniklé komplexy jsou relativně silné, ale pravděpodobně kineticky labilní. Z pohledu sterických úvah se nabízí hypotéza, že počty iontů kovu koordinovaných na jeden anion korelují s efektivními objemy solvatovaných iontů alkalických kovů podle pořadí hodnot jejich difuzních koeficientů. Tuto hypotézu se však nepodařilo dále ověřit, protože všechna dostupná tabelovaná data o alkalických kationtech pocházejí z vodného prostředí.

Kromě uvedených výsledků byl v této práci sledován ještě jeden aspekt – jak se elektrochemicky projevuje různé sterické uspořádání molekuly či různá její konformace, a současně, jaké důsledky má elektrochemický proces na tvar molekuly. Tyto otázky jsou běžně řešeny teoretickými výpočty, jedním z cílů této práce bylo však i ukázat, že elektrochemický přístup („stereoelektrochemie“) může být v tomto směru zdrojem cenných přímých experimentálních údajů. Příkladem může být již zmíněné potvrzení „smáčklého“ tvaru *cone*-kalixarenů v roztoku na základě dvou rozdílných potenciálů redukce čtyř nitroskupin do prvního stupně, druhou ukázkou pak je rozdílné elektrochemické chování dvou isomerních (*cone*- a *1,3-alt*-) dinitrokalix[4]arenů, které prokazuje „pulzování“ *cone*-konformeru a naopak rigiditu *1,3-alt*-konformeru téže molekuly. I toto zjištění je v souladu s již poznanými dynamickými vlastnostmi obou konformerů v roztoku. V tomto směru kalixareny nabízejí mnoho dalších možností systematického stereoelektrochemického výzkumu.

Při elektrochemickém studiu tetranitrokalix[4]arenů nitroskupiny sloužily jednak jako tzv. redox sondy ke zjištění elektronových, sterických, a tedy i energetických poměrů v molekule, jednak jako aktivní součást struktury, která svojí redukcí mění povahu a tedy i další využití celé molekuly. Důležitá byla (a bude i v budoucnosti) těsná spolupráce s organickými syntetiky: Na jedné straně je tak možno získávat k systematickému (elektrochemickému) výzkumu cíleně připravené homologické serie látek, na druhé straně zcela nově syntetizované kalixarenové deriváty mohou být bezprostředně elektrochemicky charakterizovány a popsány jejich redox a elektronové vlastnosti. To se konkrétně ukázalo na příkladu nově připravené serie tetranitrothia[4]kalixarenů, jejichž elektrochemická charakterizace je též součástí této práce.

=====

Předložené výsledky spadají převážně do oblasti základního výzkumu v oblasti chemie kalixarenů a molekulární elektrochemie, celkový projekt je však zaměřen též na budoucí aplikace – zatím nejspíše v analytické chemii.

Ve výhledu je plánována m.j. elektrochemicky iniciovaná syntéza Schiffových bazí, poněvadž úplnou redukcí nitroskupiny v kyselém prostředí vznikají aminoderiváty, tedy vhodné prekurzory pro další (elektro)syntézu. Výsledkem těchto „one pot“ elektrosyntéz může být ligand „šitý na míru“ s definovanými stereochemickými parametry a požadovanými komplexotvornými vlastnostmi, případně schopnostmi vytvářet specifické interakce host-hostitel. Takové systémy mohou najít využití při vývoji senzorů nebo receptorů.

=====

6. Literatura

- [1] El Nashar, R.M., Wagdy, H.A.A., Aboul-Enein, H.Y., *Current Analytical Chemistry* 5 (2009) 249-270 (rev.).
- [2] Sameni, S., Jeunesse, C., Matt, D., Harrowfield, J., *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2117-2146 (rev.).
- [3] Mutihac, L., *Current Drug Discovery Technologies* 5 (2008) 98-104 (rev.).
- [4] Rodik, R.V., Boyko, V.I., Kalchenko, V.I., *Current Medicinal Chemistry* 16 (2009) 1630-1655 (rev.).
- [5] a) Gutsche, C.D.: *Calixarenes Revisited (Monographs in Supramolecular Chemistry)*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.
b) Gutsche, C.D.: *Calixarenes, An Introduction (2nd Edition)*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2008.
- [6] Vicens, J., Harrowfield, J., Baklouti, L. (Ed.): *Calixarenes in the Nanoworld*. Springer, Dordrecht 2007.
- [7] Creaven, B.S., Donlon, D.F., McGinley, J., *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 893-962 (rev.).
- [8] Liu, J., Li, Y., Fang, Y., *Progress in Natural Science* 15 (2005) 1057-1065 (rev.).
- [9] Sharma, K., Cragg, P.J., *Chemical Sensors* 1 (2011) 1-18 (rev.).
- [10] Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N., *Chromatographia* 73 (2011) 829-847 (rev.).
- [11] Chen, Z., Gale, P.A., Health, J.A., Beer, P.D., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* 90 (1994) 2931-2938.
- [12] Pirnat, K., Dominko, R., Cerc-Korosec, R., Mali, G., Genorio, B., Gaberscek, M., *Journal of Power Sources* 199 (2012) 308-314.
- [13] Meddeb-Limem, S., Besbes-Hentati, S., Said, H., Bouvet, M., *Electrochimica Acta* 58 (2011) 372-382.
- [14] Chung, T.D., Kim, H., *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 32 (1998) 179-193 (rev.).
- [15] Chen, S., Webster, R.D., Talotta, C., Troisi, F., Gaeta, C., Neri, P., *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7036-7043.
- [16] O'Connor, K.M., Arrigaan, D.W.M., Svehla, G., *Electroanalysis* 7 (1995) 205-215.
- [17] Kerdpaiboon, N., Tomapatanaget, B., Chailapakul, O., Tuntulani, T., *J. Org. Chem.* 70 (2005) 4797-4804.
- [18] Kang, S.K., Chung, T.D., Kim, H., *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2939-2943.
- [19] Zhang, L., Coffey, J.L., *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 6874-6878.
- [20] Bidan, G., Niel, M.-A., *Synthetic Metals* 85 (1997) 1387-1388.
- [21] Moon, K., Philip, I., Sun, H., Kaifer, A.E., *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1635-1641.
- [22] Xu, S., Podoprygorina, G., Moon, C., Böhmer, V., Ding, Z., Mittler, S., *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7981-7987.
- [23] Alyapyshev, M.Y., Babain, V.A., Boyko, V.I., Eliseev, I.I., Kirsanov, D.O., Klimchuk, O.V., Legin, A.V., Mikhailina, E.S., Rodik, R.V., Smirnov, I.V., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 67 (2010) 117-126.
- [24] Bagatin, I.A., Matt, D., Thönnessen, H., Jones, P.G., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1585-1591.
- [25] Shaabani, B., Shaghghi, Z., *Appl. Organometal. Chem.* 25 (2011) 317-322.
- [26] Armaroli, N., Accorsi, G., Rio, Y., Ceroni, P., Vicinelli, V., Welter, R., Gu, T., Saddik, M., Holler, M., Nierengarten, J.-F., *New J. Chem.* 28 (2004) 1627-1637.

- [27] Grubert, L., Abraham, W., *Tetrahedron* 63 (2007) 10778-10787.
- [28] CN 1903701. Cao, R., Gao, S., Yuan, D.: *Polyoxometalates and aminated calixarenes self-assembled organic-inorganic composite film and its preparation method*. 2007.
- [29] Kalita, M., Solgala, A., Siekierski, M., Pawlowska, M., Rokicki, G., Wieczorek, W., *Journal of Power Sources* 173 (2007) 765-773.
- [30] Song, C., Swager, T.M., *Organic Letters* 10 (2008) 3575-3578.
- [31] Bingol, H., Kocabas, E., Zor, E., Coskun, A., *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2057-2061.
- [32] Oueslati, F., Dumazet-Bonnamour, I., Lamartine, R., *New J. Chem.* 27 (2003) 644-647.
- [33] Boulas, P.L., Gómez-Kaifer, M., Echegoyen, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 216-247 (rev.).
- [34] Verboom, W., Durie, A., Egberink, R.J.M., Asafri, A., Reinhoudt, D.N., *J. Org. Chem.* 57 (1992) 1313-1316.
- [35] Beer, P.D., Hesek, D., Nam, K.C., *Organometallics* 18 (1999) 3933-3943.
- [36] Evans, A.J., Matthews, S.E., Cowley, A.R., Beer, P.D., *Dalton Trans.* (2003) 4644-4650.
- [37] Tomapatanaget, B., Tuntulani, T., Chailapakul, O., *Organic Letters* 5 (2003) 1539-1542.
- [38] Shaabani, B., Shaghaghi, Z., *Tetrahedron* 66 (2010) 3259-3264.
- [39] Beer, P.D., Drew, M.G.B., Hesek, D., Nam, K.C., *Chem. Commun.* (1997) 107-108.
- [40] Abd-El-Aziz, A.S., Shipman, P.O., Shipley, P.R., *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010) 459-466.
- [41] Evans, D.R., Huang, M., Fettingner, J.C., Williams, T.L., *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5986-6000.
- [42] Webber, P.R.A., Drew, M.G.B., Hibbert, R., Beer, P.D., *Dalton Trans.* (2004) 1127-1135.
- [43] Jokic, D., Boudon, C., Pognon, G., Bonin, M., Schenk, K.J., Gross, M., Weiss, J., *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4199-4209.
- [44] Kumamoto, S., Arimura, T., Tachiya, M., *J. Oleo Sci.* 55 (2006) 41-45.
- [45] Pognon, G., Boudon, C., Schenk, K.J., Bonin, M., Bach, B., Weiss, J., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3488-3489.
- [46] Zanuy, D., Alemán, C., *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 2695-2700.
- [47] Lutze, O., Meruva, R.K., Frielich, A., Ramamurthy, N., Brown, R.B., Hower, R., Meyerhoff, M.E., *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 41-47.
- [48] US 0111224A1. Jung, S., Lee, S.: *Electrochemical sensor for detecting biomolecule, method of manufacturing the same, and method of detecting biomolecule using the same*. 9.6.2006.
- [49] Šnejdárková, M., Poturnayová, A., Rybár, P., Lhoták, P., Himl, M., Flídrová, K., Hianik, T., *Bioelectrochemistry* 80 (2010) 55-61.
- [50] Lü, J.-Q., Zhang, H.-L., Lu, P., *Chinese Journal of Chemistry* 25 (2007) 1542-1546.
- [51] Saito, K., Hirao, T., *Bulletin of the Chemical Society in Japan* 75 (2002) 1845-1846.
- [52] Zhao, B.-T., Blesa, M.-J., Mercier, N., Le Derf, F., Sallé, M., *New J. Chem.* 29 (2005) 1164-1167.
- [53] Zhao, B.-T., Blesa, M.-J., Mercier, N., Le Derf, F., Salle, M., *Supramolecular Chemistry* 17 (2005) 465-468.
- [54] Zhao, B.-T., Blesa, M.-J., Le Derf, F., Canevet, D., Benhaoua, C., Mazari, M., Allain, M., Sallé, M., *Tetrahedron* 63 (2007) 10768-10777.
- [55] Lyskawa, J., Canevet, D., Allain, M., Sallé, M., *Tetrahedron Letters* 51 (2010) 5868-5872.
- [56] Pailleret, A., Arrigan, D.W.M., Browne, J.K., McKervey, M.A. *J. Mater. Chem.* 12

- (2002) 2665-2670.
- [57] WO 01/96292A1. Nicholson, G.P., Kan, M.J., Evans-Thompson, C.J., Hall, C.W., Jones, A.H.: *Calixarenes and Calixarenes-Based Sensors*. 20.12.2001.
- [58] Rizzo, S., Sannicolò, F., Benincori, T., Schiavon, G., Zecchin, S., Zotti, G., *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1804-1811.
- [59] Peng, Q., Zou, J., Zeng, G., Wen, Z., Zheng, W., *Synthetic Metals* 159 (2009) 1944-1949.
- [60] Evans, C.J., Nicholson, G.P., *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 204-207.
- [61] Hong, B.Q., Yang, F.F., Guo, H.Y., Wang, Y.H., Chai, X.F., *Chinese Chemical Letters* 20 (2009) 1039-1041.
- [62] Erdemir, S., Deveci, P., Taner, B., Kocyigit, O., *Tetrahedron* 68 (2012) 642-646.
- [63] McMahon, G., O'Malley, S., Nolan, K., *ARKIVOC* (2003) 23-31 (rev.).
- [64] Zeng, C.-C., Becker, J.Y., *Tetrahedron* 60 (2004) 1643-1650.
- [65] Arena, G., Bonomo, R.P., Contino, A., Sgarlata, C., Spoto, G., Tabbi, G., *Dalton Trans.* (2004) 3205-3211.
- [66] Darbost, U., Penin, V., Jeanneau, E., Félix, C., Vocanson, F., Bucher, C., Royal, G., Bonnamour, I., *Chem. Commun.* (2009) 6774-6776.
- [67] Grimm, B., Shornbaum, J., Cardona, C.M., van Paauwe, J.D., Boyd, P.D.W., Guldi, M., *Chem. Sci.* 2 (2011) 1530-1537.
- [68] Ceyhan, T., Altindal, A., Özkaya, A.R., Celikbicak, Ö., Salih, B., Erbil, M.K., Bekaroglu, Ö., *Polyhedron* 26 (2007) 4239-4249.
- [69] Gale, P.A., Chen, Z., Drew, M.G.B., Heath, J.A., Beer, P.D., *Polyhedron* 17 (1998) 405-412.
- [70] Métay, E., Duclos, M.C., Pellet-Rostaing, S., Lemaire, M., Schulz, J., Kannappan, R., Bucher, C., Saint-Aman, E., Chaix, C., *Supramolecular Chemistry* 21 (2009) 68-80.
- [71] Métay, E., Duclos, M.C., Pellet-Rostaing, S., Lemaire, M., Kannappan, R., Bucher, C., Saint-Aman, E., Chaix, C., *Tetrahedron* 65 (2009) 672-676.
- [72] Métay, E., Duclos, M.C., Pellet-Rostaing, S., Lemaire, M., Schulz, J., Kannappan, R., Bucher, C., Saint-Aman, E., Chaix, C., *Eur. J. Org. Chem.* (2008) 4304-4312.
- [73] Beer, P.D., Keefe, A.D., Drew, M.G.B., *Journal of Organometallic Chemistry* 378 (1989) 437-447.
- [74] Beer, P.D., Keefe, A.D., Böhmer, V., Goldmann, H., Vogt, W., Lecocq, S., Perrin, M., *Journal of Organometallic Chemistry* 421 (1991) 265-273.
- [75] Hall, C.D., Djedovic, N., Asfari, Z., Pulpoka, B., Vicens, J., *Journal of Organometallic Chemistry* 571 (1998) 103-108.
- [76] Brindley, G.D., Fox, O.D., Beer, P.D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 4354-4359.
- [77] Petrella, A.J., Raston, C.L., *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 4125-4136 (rev.).
- [78] Notestein, J.M., Iglesia, E., Katz, A., *Chem. Mater.* 19 (2007) 4998-5005.
- [79] Millar, A.J., White, J.M., Doonan, C.J., Young, C.G., *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5151-5155.
- [80] Radius, U., Attner, J., *Inorg. Chem.* 43 (2004) 8587-8599.
- [81] Vigalok, A., Zhu, Z., Swager, T.M., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7917-7918.
- [82] Vigalok, A., Swager, T.M., *Adv. Matter.* 14 (2002) 368-371.
- [83] Laurence, C., Gal, J.-F.: *Lewis Basicity and Affinity Scales. Data and Measurement*. John Wiley & Sons, West Sussex 2010.
- [84] Pearson, R.G., *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734-740.
- [85] Pearson, R.G., *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1423-1430.
- [86] Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7684-7690.
- [87] Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N., *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 69

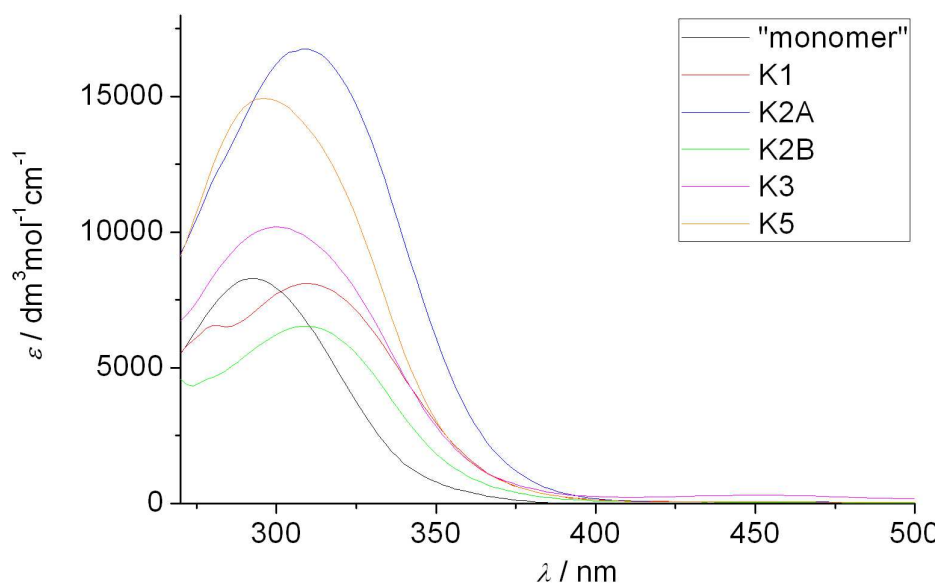
- (2011) 1-55 (rev.).
- [88] Ludwig, R., Matsumoto, H., Takeshita, M., Ueda, K., Shinkai, S., Gokel, G.W. (Ed.), *Supramolecular Chemistry* 4 (1995) 319-327.
 - [89] Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dallali, N., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 287 (2011) 921-934 (rev.).
 - [90] Izzet, G., Zeng, X., Over, D., Douziech, B., Zeitouny, J., Giorgi, M., Jabin, I., Le Mest, Y., Reinaud, O., *Inorg. Chem.* 46 (2007) 375-377.
 - [91] Talanova, G.G., Vedernikova, E.Y., Buie, N.M., Staunton, E., Talanov, V.S., *ARKIVOC* (2010) 146-159 (rev.).
 - [92] León, S., Leigh, D.A., Zerbetto, F., *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 4854-4866.
 - [93] Yanilkin, V.V., Mustafina, A.R., Stepanov, A.S., Nastapova, N.V., Nasybullina, G.R., Ziganshina, A.Y., Solovieva, S.E., Konovalov, A.I., *Russian Journal of Electrochemistry* 47 (2011) 1082-1090.
 - [94] Pappalardo, S., Ferguson, G., Gallagher, J.F., *J. Org. Chem.* 57 (1992) 7102-7109.
 - [95] Nikolelis, D.P., Raftopolou, G., Psaroudakis, N., Nikoleli, G.-P., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 89 (2009) 211-222.
 - [96] Brodesser, G., Vögtle, F., *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 19 (1994) 111-135.
 - [97] Ruangpornvisuti, V., Wanno, B., *J. Mol. Model.* 13 (2007) 65-77.
 - [98] Cottet, K., Marcos, P.M., Cragg, P.J., *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 8 (2012), 201-226.
 - [99] Morohashi, N., Katagiri, H., Iki, N., Yamane, Y., Kabuto, Ch., Hattori, T., Myiano, S., *J. Org. Chem.* 68 (2003) 2324-2333.
 - [100] Liu, C.-M., Zhang, D.-Q., Hao, X., Zhu, D.-B., *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 12285-12288.
 - [101] Suwattanamala, A., Magalhaes, A.L., Gomes, J.A.N.F., *Journal of Molecular Structure* 729 (2005) 83-90.
 - [102] Takemura, H., *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 42 (2002) 169-186.
 - [103] König, B., Rödel, M., Bubenitschek, P., Jones, P.G., Thondorf, I., *J. Org. Chem.* 60 (1995) 7406-10.
 - [104] Jain, V.K., Mandalia, H.C., *Heterocycles* 71 (2007) 1261-1314.
 - [105] Musau, R.M., Whiting, A., *J. Chem. Soc., Perkin Transactions I* 19 (1994) 2881-8.
 - [106] Zhang, E.-X., Wang, D.-X., Huang, Z.-T., Wang, M.-X., *J. Org. Chem.* 74 (2009) 8595-8603.
 - [107] Ito, K., Ohba, Y., Sone, T., *Chem. Lett.* 3 (1996) 183-4.
 - [108] Lhoták, P., *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 1675-1692.
 - [109] Parola, S., Desroches, C., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 69 (2004) 966-983.
 - [110] Katagiri, H., Iki, N., Matsunaga, Y., Kabuto, Ch., Miyano, S., *Chem. Commun.* (2002) 2080-2081.
 - [111] Sobransingh, D., Dewal, M.B., Hiller, J., Smith, M.D., Shimizu, L.S., *New J. Chem.* 32 (2008) 24-27.
 - [112] Gokel, G.W., Leevy, W.M., Weber, M.E., *Chem. Rev.* 104 (2004) 2723-2750 (rev.).
 - [113] Ali, M.B., Chabanne, R.B., Vocanson, F., Dridi, C., Jaffrezic, N., Lamartine, R., *Thin Solid Films* 495 (2006) 368-371.
 - [114] Zhao, B.-T., Zhou, Z., Yan, Z.-N., Belhadj, E., Le Derf, F., Sallé, M., *Tetrahedron Letters* 51 (2010) 5815-5818.
 - [115] Evtugyn, G.A., Shamagsumova, R.V., Sitdikov, R.R., Stoikov, I.I., Antipin, I.S., Ageeva, M.V., Hianik, T., *Electroanalysis* 23 (2011) 2281-2289.
 - [116] Arnaud-Neu, F., Collins, E.M., Deasy, M., Ferguson, G., Harris, S.J., Kaitner, B., Lough, A.J., McKerver, M.A., Marques, E., Ruhl, B.L., Schwing-Weill, M.J., Seward, E.M., *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8681-8691.

- [117] a) Klimentová, J.: *Anion receptors based on symmetrically tetrasubstituted calix[4]arenes*. (disertační práce) Univerzita Karlova, Praha 2010.
- b) Klimentová, J., Vojtíšek, P., Sklenářová, M., *J. Mol. Struct.* 871 (2007) 33-41.
- c) Klimentová, J., Vojtíšek, P., *J. Mol. Struct.* 826 (2007) 48-63.
- d) Klimentová, J., Němečková, P., Lukeš, I., Vojtíšek, P., *Education and Science without borders* (v tisku).
- e) Klimentová, J., Němečková, P., Lukeš, I., Vojtíšek, P., *Education and Science without borders* (jiný článek než [117d], v tisku).
- [118] Harvey, D.: *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill, Boston 2000.
- [119] Liška, A.: *Elektrochemie jako metoda studia složitých makrocyclických molekul*. (bakalářská práce). Univerzita Karlova, Praha 2011.
- [120] Samec, Z.: *Elektrochemie*. Karolinum, Praha 1999.
- [121] Dvořák, J., Koryta, J., Boháčková, V.: *Elektrochemie*. Academia, Praha 1975.
- [122] Bard, A.J., Faulkner, L.R.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, New York 2001.
- [123] Sawyer, D.T., Roberts, J.L.: *Experimental electrochemistry for chemists*. Wiley, New York 1974.
- [124] Heyrovský, J., Kůta, J.: *Základy polarografie*. ČSAV, Praha 1962.
- [125] Gosser, D.K.: *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. Wiley-VCH, New York 1993.
- [126] Zutshi, K.: *Introduction to Polarography and Allied Techniques*. New Age International (P) Limited, Publishers, New Delhi 2006.
- [127] Riley, T., Watson, A.: *Polarography and other Voltammetric Methods*. John Wiley & Sons, Chichester 1987.
- [128] Gerson, F., Huber, W.: *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [129] Scheffler, K., Stegmann, H.B.: *Elektronspinresonanz*. Springer, New York 1970.
- [130] Kaim, W., Klein, A.: *Spectroelectrochemistry*. RSC Publishing, Cambridge 2008.
- [131] Mindl, J.: *Základy elektroorganické chemie*. Academia, Praha 2000.
- [132] Lund, H.: *Cathodic Reduction of Nitro and related Compounds, in Organic electrochemistry*. Marcel Dekker, New York 1991.
- [133] Meites, L., Zuman, P. a kol.: *Electrochemical Data*. John Wiley & Sons, New York 1974.
- [134] Liška, A., Vojtíšek, P., Fry, A.J., Ludvík, J.: *Molecules with Multiple Redox Centers: Electrochemical and Quantum Chemical Investigation of Tetranitrocalix-[4]-arenes*, *J. Org. Chem.* – odesláno.
- [135] Liška, A., Vojtíšek, P., Lhoták, P., Ludvík, J.: *Molecules with Multiple Redox Centers: Electrochemical Investigation of Mono-, Di-, Tri and Tetranitrocalix-[4]-arenes*, *dokončuje se*.
- [136] Liška, A., Rosenkranz, M., Klíma, J., Dunsch, L., Ludvík, J.: *Generation of stable mono-, bi-, tri- and tetra radical anions during electrochemical reduction of polynitrated calixarenes*, *dokončuje se*.
- [137] Jazimirski, K.B., Wassiljew, W.P.: *Instabilitätskonstanten von Komplexbildungen*. VEB, Berlin 1963.
- [138] Proszt, J., Cielešky, V., Györbíró: *Polarographie*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
- [139] Beck, M.T.: *Chemistry of Complex Equilibria*. Van Nostrand Reinhold Company, London 1970.
- [140] Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K.: *Chemické a analytické tabulky*. Grada Publishing, Praha 1999.
- [141] Kotrlý, S., Šůcha, L.: *Chemické rovnováhy v analytické chemii*. SNTL, Praha 1988.
- [142] Persson, I., *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1901-1917.

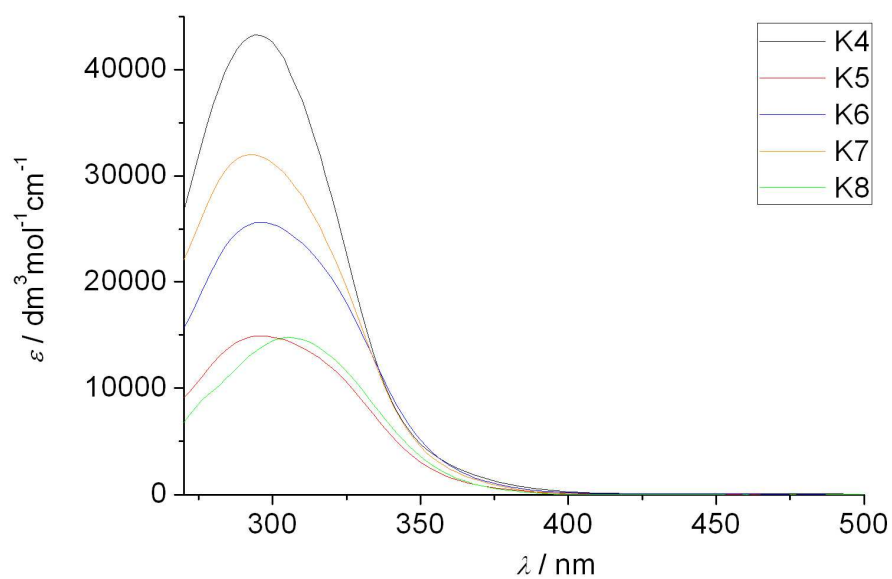
7. Příloha

7.1 UV-Vis absorpční spektra

7.1.1 Polynitrokalix[4]areny

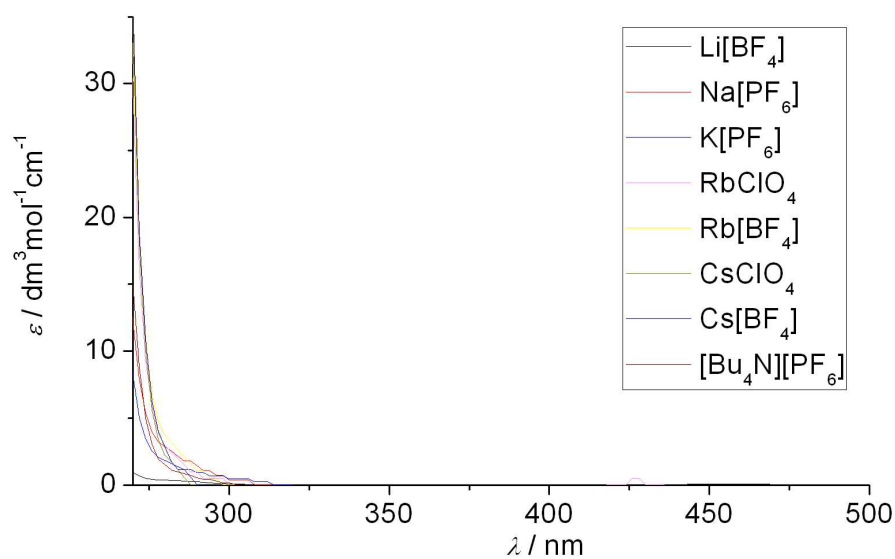


Obr. 21(a): UV-Vis absorpční spektra „monomerní“ nitrosloučeniny 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu a řady polynitrokalix[4]arenových derivátů **K1–K3** a **K5**



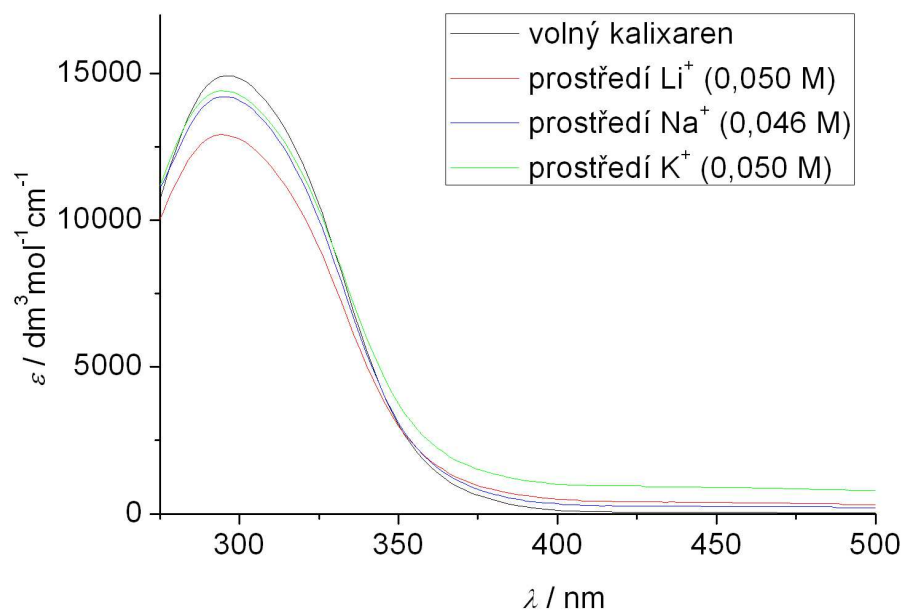
Obr. 21(b): UV-Vis absorpční spektra řady tetranitrokalix[4]arenových derivátů **K4–K8**

7.1.2 Použité anorganické soli

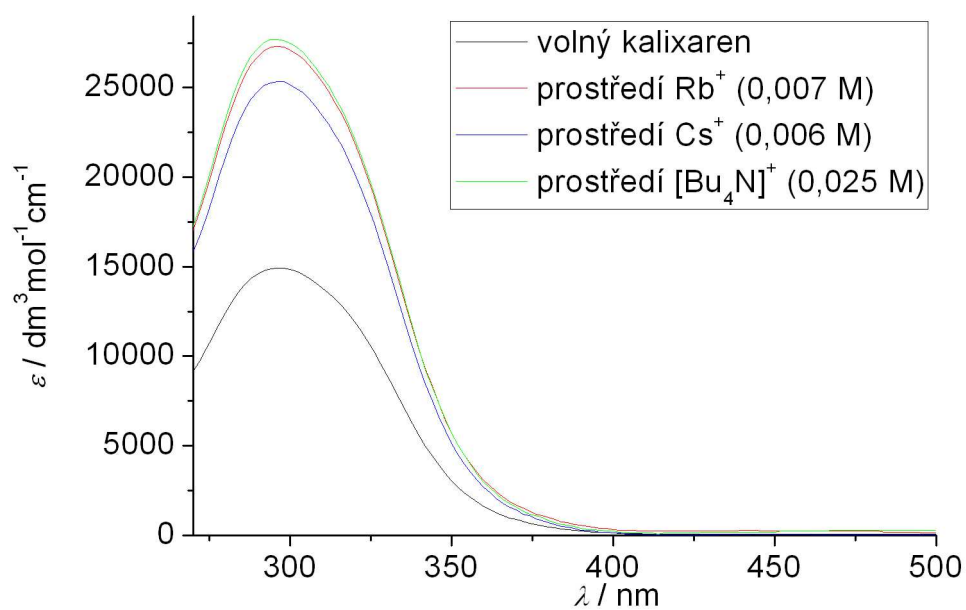


Obr. 22: UV-Vis absorpční spektra použitých titračních činidel

7.1.3 Komplexační studie *cone-5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrapropoxykalix[4]arenu*

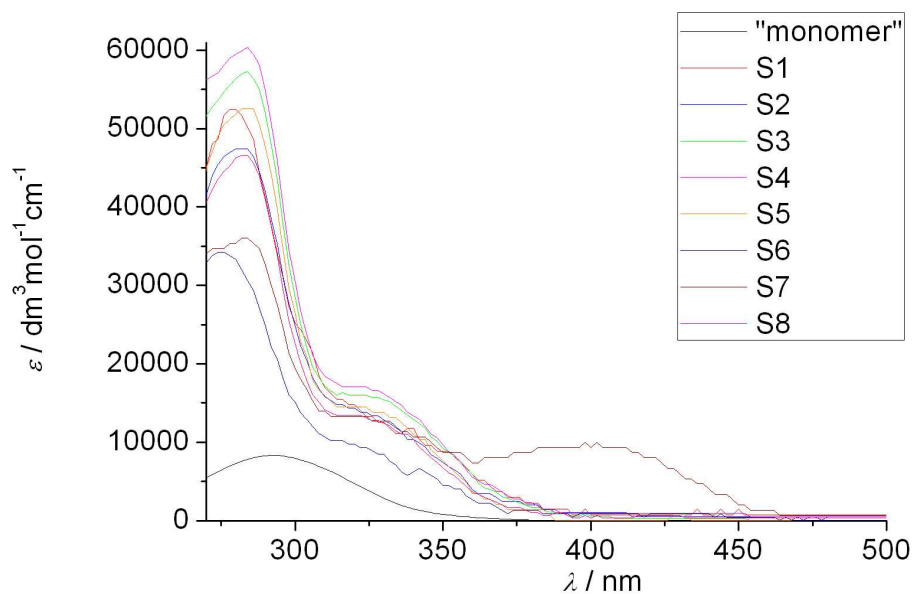


Obr. 23(a): UV-Vis absorpční spektra kalix[4]arenu samotného a v přítomnosti solí alkalických kovů



Obr. 23(b): UV-Vis absorpční spektra kalix[4]arenu samotného a v přítomnosti solí alkalických kovů

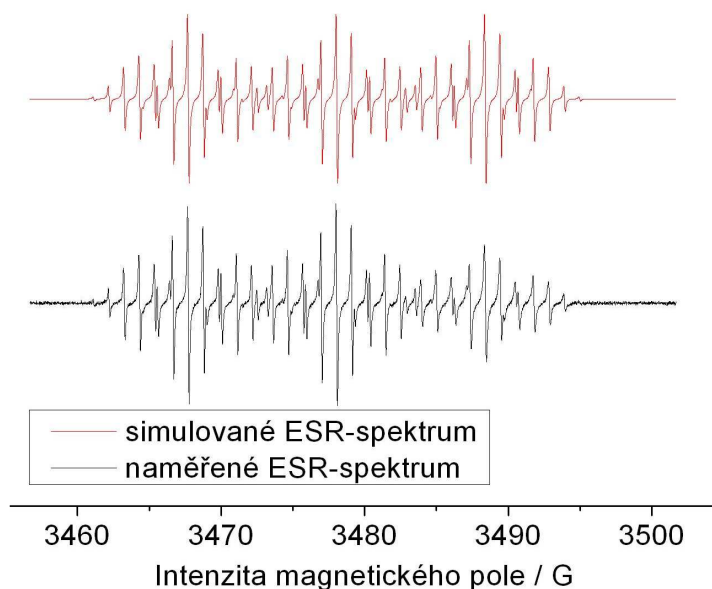
7.1.4 *p*-nitrothiakalix[4]areny



Obr. 24: UV-Vis absorpční spektra studovaných tetranitrothiakalix[4]arenů

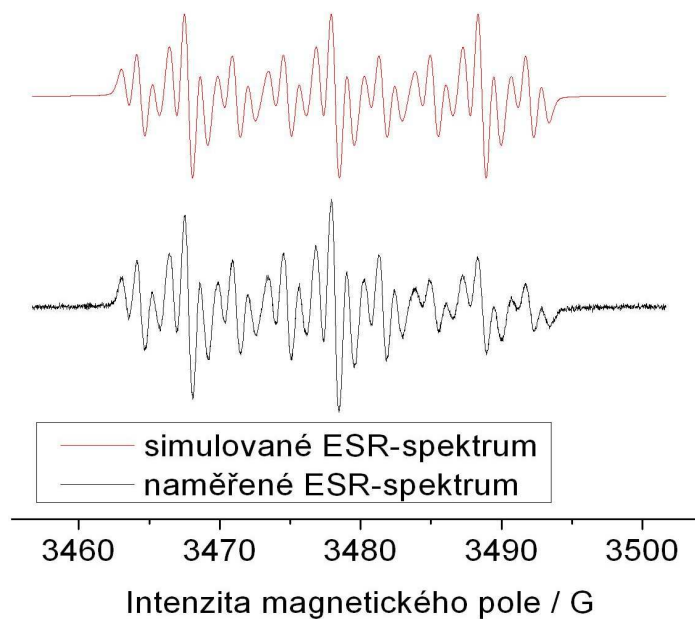
7.2 Ukázky ESR-spekter radikálových aniontů

7.2.1 ESR-spektrum modelového 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu



Obr. 25: ESR-spektrum radikálového aniontu 1-methoxy-2,5-dimethyl-4-nitrobenzenu (při $E = -1,20$ V)

7.2.2 Typické ESR-spektrum nitrokalix[4]arenových radikálových aniontů



Obr. 26: ESR-spektrum radikálového aniontu kalixarenu **K1** (při $E = -1,30$ V)

Poděkování

- **prof. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.** (Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.), *školitel-specialista*
- **doc. RNDr. Pavel Vojtíšek, CSc.** (Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta), *školitel*
- **prof. Ing. Pavel Lhoták, CSc.** (Vysoká škola chemickotechnologická v Praze), *poskytnutí studovaných kalixarenů*
- **RNDr. Jana Klimentová, PhD.** (Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta), *poskytnutí studovaných kalixarenů*
- **prof. Albert J. Fry** (Wesleyan University, Middletown, USA), *kvantově chemické výpočty*
- **prof. Lothar Dunsch** (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Německo), *UV-Vis-NIR-ESR spektroeлектроchemie*
- **Dr. Marco Rosenkranz** (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, Německo), *UV-Vis-NIR-ESR spektroeлектроchemie*
- **Dr. Jiří Klíma** (Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.), *UV-Vis-NIR-ESR spektroeлектроchemie*